Untersuchungen über Formamid als Lösungsmittel für anorganische Salze und über die Elektrolyse der Lösungen.

□□□

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät der Universität Leipzig

vorgelegt von

Hermann Röhler

aus Leipzig.

Erfurt

Buchdruckerei von Oskar Kunath

1909.

Angenommen von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Sektion auf Grund der Gutachten der Herren Le Blanc und Beckmann.

Leipzig, den 15. Juni 1909.

Der Procancellar
Köster.

Meinen Eltern.

Nachstehende Arbeit wurde im physikalisch-chemischen Laboratorium der Universität Leipzig ausgeführt.

Es sei mir gestattet, auch an dieser Stelle meinem verehrten Lehrer

Herrn Professor Dr. M. Le Blanc

für die Anregung zur vorliegenden Arbeit meinen besten Dank auszusprechen.

Inhalts-Uebersicht.

Seite

I. Einleitung 7

II. Dichte und spezifisches Volumen des Formamids bei Temperaturen von — 7° bis + 25° C 11

III. Elektrolyse in Formamid gelöster Salze. Verfahren und Apparatur 16

1. Kupfer 18
2. Blei 27
3. Zink 31
4. Zinn 33
5. Nickel, Kobalt, Eisen, Aluminium, Magnesium . . 34

IV. Potentialmessungen von Kupfer und Zink gegen ihre Salzlösungen in Formamid 35

V. Vorgänge beim Lösen der Salze in Formamid. Allgemeines 37

1. Kupfersalze 51
2. Nickelsalze 52
3. Kobaltsalze 53
4. Bleisalze 55
5. Zinnsalze 56
6. Zinksalze 56

VI. Untersuchungen über die Lösungen der Metallformamide 57

1. Leitfähigkeit und Löslichkeit 59
2. Elektrolyse der Metallformamidlösungen 61

1. Kupferformamid 62
2. Bleiformamid 62
3. Zinkformamid 63
4. Kobaltformamid 63
5. Nickelformamid 63

VII. Zusammenfassung 65

VIII. Literaturangaben 67

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546813_0031

Einleitung.

Eine der bekanntesten und auffallendsten Eigenschaften des elektrischen Stromes ist seine zersetzende Wirkung, die er auf Salzlösungen ausübt. Fast unmittelbar nach Galvanis Entdeckung, nachdem Volta seine Säule gebaut hatte, wurden auch schon diese Erscheinungen beobachtet. Zuerst beobachtete man das Auftreten von Wasserstoff und Sauerstoff an den Elektroden, aber bald entdeckte man auch, dass aus den Salzen der Schwermetalle sich das betreffende Metall an der einen Elektrode abschied.

Diese Metallabscheidung durch den elektrischen Strom ist nun in dem Jahrhundert, das seit ihrer Entdeckung verflossen ist, der Gegenstand einer Unzahl Untersuchungen geworden. Der weitaus grösste Teil dieser Untersuchungen beschäftigt sich aber nur mit wässerigen Lösungen, die allerdings auch von ganz besonderer Bedeutung sind. So hat sich die analytische Chemie dieser Methoden zur Metallabscheidung mit Erfolg bemächtigt; auch die Technik nutzt diese Erscheinungen in mannigfacher Weise zur Metallgewinnung und Metallreinigung aus. Ferner hat sich auch die theoretische Chemie bemüht, durch Studium der elektrolytischen Vorgänge Klarheit über die Natur der Lösungen zu schaffen.

Aber alle diese Forschungen haben sich bis in die letzten Jahrzehnte fast ausschliesslich mit dem Wasser als Lösungsmittel begnügt. Die Gründe waren wohl, dass die Verhältnisse sich meist sehr komplizieren, sobald

man ein anderes Lösungsmittel wählt, und dass man keine Lösungsmittel kannte, in denen anorganische Salze löslich und dissoziiert sind.

Neuere Untersuchungen haben nun gezeigt, dass es verschiedene anorganische und organische Flüssigkeiten gibt, die für anorganische Salze ein gutes Lösungs- und Dissoziationsvermögen besitzen. So sind besonders die Arbeiten von Franklin und seinen verschiedenen Mitarbeitern über flüssiges Ammoniak[1]), von Walden und Centnerszwer über flüssiges Schwefeldioxyd[2]) zu nennen, und vor allem Waldens Arbeit über „Organische Lösungs- und Jonisierungsmittel".[3])

Auch die Kompliziertheit der Erscheinungen bei der Elektrolyse nichtwässeriger Lösungen ist heute kein Hindernis mehr. Im Gegenteil verspricht sie uns eine Erweiterung unserer Kenntnisse, die wir aus dem Studium wässeriger Lösungen geschöpft haben, und die uns nun als Richtschnur dienen können. Nach Carrara[4]) ist gerade das Studium der Elektrochemie nichtwässeriger Lösungsmittel vor allem geeignet, das Problem zu lösen, wie die Natur des Lösungsmittels die Eigenschaften der Lösung beeinflusst.

Walden bezeichnet nun in seiner angeführten Arbeit das Formamid als ein besonders geeignetes Lösungs- und Jonisierungsmittel für anorganische Salze; er meint sogar, das Formamid könnte praktische Bedeutung für die Ausscheidung reaktionsfähiger Metalle gewinnen.

Formamid hat wie alle untersuchten guten Lösungs- und Jonisierungsmittel eine auffallende Aehnlichkeit mit Wasser. Vor allem hat es wie dieses eine auffallend grosse Dielektrizitätskonstante. Sie ist nach Walden grösser als 84, also sogar noch etwas grösser als die des Wassers. Da nun nach den bisherigen Erfahrungen die Dielektrizitätskonstante ein ungefähres Mass für die dissoziierende Kraft einer Flüssigkeit ist, so ist zu erwarten,

dass in Formamid gelöste Stoffe eine gute Leitfähigkeit zeigen. Weitere Aehnlichkeiten bestehen darin, dass Formamid wie Wasser mit Alkohol in jedem Verhältnis mischbar ist, mit Aether dagegen nicht. Ferner liegt der Siedepunkt gleich dem des Wassers abnorm hoch; er liegt bei normalem Druck über 200° C. Endlich zeigt Formamid ein gutes Lösungsvermögen für Salze, die es mit derselben Farbe wie Wasser löst. Hiernach ist anzunehmen, dass in Formamid gelöste Salze in dieselben Jonen dissoziert sind wie in wässeriger Lösung.

Diese grosse Aehnlichkeit des Formamids mit dem Wasser liessen es besonders geeignet erscheinen, um die Abscheidung einiger Metalle aus ihren darin gelösten Salzen zu untersuchen.

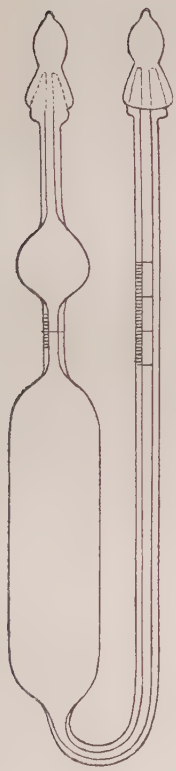
Das war meine Absicht, als ich die vorliegende Arbeit begann. Aber beim Auflösen der Salze in Formamid zeigten sich so auffallende und merkwürdige Erscheinungen, dass eine Untersuchung der Lösungsvorgänge geboten erschien. Hierbei fand ich nun, dass die Lösung der Salze in Formamid kein einfaches physikalisches Phänomen ist, sondern dass Lösungsmittel und gelöster Stoff sich miteinander umsetzen. Diese Umsetzung wurde genauer untersucht, und es gelang auch, ihre Art festzustellen.

Die grosse Aehnlichkeit des Formamids mit dem Wasser legte den Gedanken nahe, seine Temperatur-Dichtekurve auf ein Maximum in der Nähe seines Schmelzpunktes zu untersuchen. Mit dieser Untersuchung begann ich meine Arbeit.

Es sei an dieser Stelle erwähnt, dass es ausserordentlich schwer ist, vollständig reines Formamid zu erhalten, wie auch Walden in seiner Abhandlung bemerkt. Für meine elektrolytischen Versuche und die Untersuchungen über die Lösungsvorgänge begnügte ich mich mit einem Formamid von konstantem Siedepunkt. Für Leitfähigkeitsmessungen aber genügte dies nicht, denn seine Leitfähigkeit

schwankte noch zwischen 100 und 200×10^{-5}. Durch Ausfrieren, Trocknen mit geschmolzenem Natriumsulfat und fraktionierte Destillation bei etwa 20 mm Quecksilber gelangte ich schliesslich zu einem Formamid mit einer spez. Leitfähigkeit von 18.9×10^{-5} und einem Gefrierpunkte von $+ 1.58^{0}$ C. Mit diesem Präparat stellte ich auch die Untersuchungen über die Dichtekurve an.

Dichte und Volumen des Formamids bei Temperaturen von — 7° bis + 25° C.



Figur 1.

Um den Verlauf der Dichtekurve resp. der Kurve des spezifischen Volumens festzustellen, verwandte ich ein Pyknometer von ca. 20 ccm Inhalt und nebenstehender Form.

Zunächst wurde dessen Volumen durch Auswiegen mit Wasser festgestellt, und zwar bei 0° und bei 25° C, um die Volumenänderung mit der Temperatur zu bestimmen, die infolge der Ausdehnung des Glases eintritt.

Es ergaben sich

bei 0° C 19.4650 gr = 19.4676 ccm
bei 25° C 19.4275 gr = 19.4846 ccm

wobei das Pyknometer bis zu den beiden Nullmarken gefüllt war.

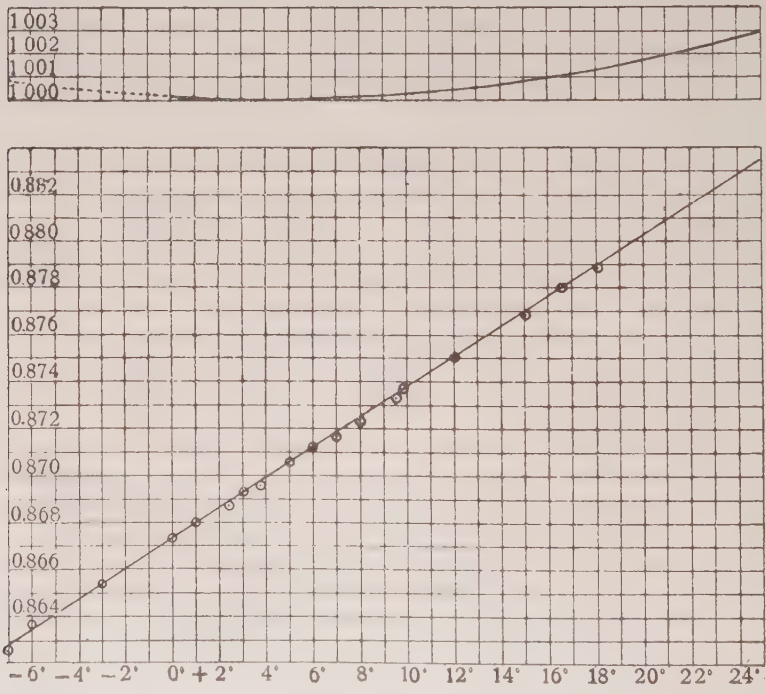
Die Volumenzunahme betrug also

auf 25° C 0.0170 ccm
auf 1° C 0.00068 ccm

Für einen Teilstrich der Kapillaren ergab sich ferner ein Gewicht von 0.00087 gr Wasser von 0°; dem entspricht ein Volumen von 0.00087 ccm. Bei diesen kleinen Volumen ist natürlich die Volumenänderung mit der Temperatur zu vernachlässigen, sodass also der angegebene Wert für einen Teilstrich für alle Versuchstemperaturen verwandt werden konnte.

Das Pyknometer wurde bei verschiedenen Temperaturen mit Formamid gefüllt und jedesmal gewogen. Das Volumen wurde nach der Einstellung aus den angegebenen Zahlen berechnet. Als Thermostat diente ein grosser Topf, dessen Temperatur durch ein kleines Heizflämmchen und durch Zufügen von kaltem Wasser resp. von Eis und durch einen Rührer konstant gehalten wurde.

Da das Formamid sich leicht unterkalten lässt, so wurden auch Werte unter dem Gefrierpunkte, der bei meinem Präparate bei + 1.58° lag, bestimmt. Hierbei wurden Salzlösungen als Thermostatflüssigkeit angewandt, und die Temperatur durch Zufügen von festem Salz und eventuell durch Zugiessen von Wasser von Zimmertemperatur konstant gehalten.

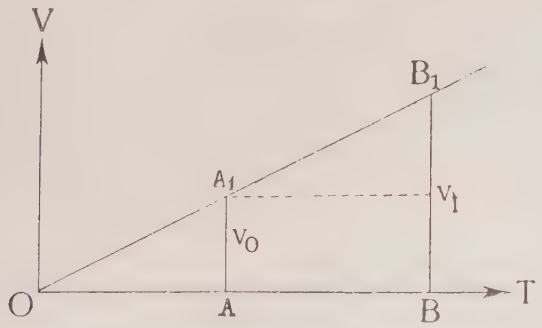


Figur 2.

Bei diesen Messungen konnte nun in dem Bereiche von $-7^0 + 25^0$ C keine Spur von einem Dichtemaximum gefunden werden. Trägt man die gefundenen Werte in ein Coordinatensystem ein, wo die Abseissen die Temperaturen und die Ordinaten die spezifischen Volumen darstellen, so sieht man dass die entsprechende Kurye eine Gerade ist, die aber viel steiler als beim Wasser verläuft.

Das ist ein Beweis, dass in der Nähe kein Minimum liegen kann, denn in diesem Falle müsste die Kurve entweder stark gekrümmt sein oder annähernd wagerecht verlaufen. Von den beiden Kurven in Figur 2 zeigt die untere die Abhängigkeit des spezifischen Volumens des Formamids von der Temperatur, die obere zum Vergleich die spezifischen Volumen des Wassers in demselben Massstab und für das gleiche Temperaturintervall. Man sieht sofort, das beim Formamid ein Minimum in der Nähe des untersuchten Bereiches ausgeschlossen ist.

Da sich nun für die untersuchte Kurve eine völlige gerade Linie ergab, so muss auch die Mendelejewsche Formel anwendbar sein. Diese Formel $v_t = \frac{v_0}{1-kt}$ ist aber für die Berechnung der einzelnen Werte von v_t sehr unbequem.



Figur 3.

Wenn man sich die Formel an dem Kurvenbilde veranschaulicht, so findet man, dass $\frac{1}{k}$ durch die Strecke OB dargestellt wird. (Denn es ist $v_t = \frac{v_0,}{1 - kt,}$ also $v_t\, k\, t = v_t - v_0$; nun gilt aber $\frac{v_t - v_0}{t} = \frac{v_t,}{OB,}$ also wird $v_t\, kt = \frac{v_t\, t}{OB}$ und $k = \frac{1,}{OB,}\ OB = \frac{1.}{k.}$)

Viel zweckmässiger ist es, eine **andere Konstante** einzuführen, nähmlich $OA = k'$; dann ergibt sich

$$\frac{v_t}{v_0} = \frac{k' + t}{k'} = 1 + \frac{t}{k'}$$

$$v_t = v_0 + \frac{v_0}{k'}\, t.$$

Diese Formel ist ausserordentlich handlich; man hat nur eine bei derselben Flüssigkeit für alle Volumen konstante Zahl $\left(\frac{v_0}{k'}\right)$ mit der Versuchstemperatur zu multiplizieren und hierzu den konstanten Wert v_0 zu addieren.

Die Konstante k' berechnet sich in unserm Falle zu

$$k' = t\, \frac{v_0}{v_t - v_0} = 25\, \frac{0.8674}{0.8835 - 0.8674} = 1342.$$

(Die Konstante der Mendelejewschen Formel wäre $k = 0.00073$.)

Für die Berechnung der einzelnen Werte für v_t hat man:

$$v_t = v_0 + \frac{v_0}{k}\, t$$

$$= 0.8674 + 0.000646 + t.$$

In nachstehender Tabelle sind die berechneten Werte in der letzten Spalte eingetragen; in der vorhergehenden befinden sich die experimentell gefundenen Werte.

Tabelle I.

Temperatur	Gewicht des Formamids	Anzahl der Teilstriche, bis zu denen das Pykn. gefüllt war	Wirkliches Vol. des Formamids bei der Versuchstemp.	Dichte	Spezifische Volumen	
					gefunden	berechnet
— 7.00	22.5833	+ 28	19.4872	1.1592	0.8627	0.8628
— 6 10	22.5833	+ 43	19.5008	1 1581	0.8635	0.8634
— 3.00	22.5290	+ 34	19.4951	1.1556	0.8654	0.8654
0	22.4763	+ 32	19.4954	1.1529	0.8674	0.8674
+ 1.00	22.4284	— 1	19.4674	1.1521	0.8680	0.8680
2.25	22.4420	+ 33	19.4978	1.1510	0.8688	0.8688
3.00	22.3910	— 1.5	19.4663	1.1502	0.8694	0.8693
3.80	22.4026	+ 20	19.4850	1.1498	0.8697	0.8698
5.00	22.4093	+ 47	19.5110	1.1485	0.8707	0.8706
6.00	22.3490	0	19.4717	1.1478	0.8713	0.8712
7.00	22.3646	+ 27.5	19.4963	1.1471	0.8717	0.8719
8.00	22.3646	+ 47	19.5130	1.1461	0.8725	0.8725
9.60	22.3270	+ 33	19.5028	1.1448	0.8735	0.8736
9.90	22 3270	+ 41	19.5100	1.1444	0.8738	0.8738
12.00	22.2715	+ 17	19.4905	1.1427	0.8751	0.8751
15.00	22.2393	+ 32	19.5056	1.1402	0.8771	0.8771
16.50	22.2179	+ 8	19.5072	1.1390	0.8780	0.8780
18.00	22.2005	+ 19	19.4963	1.1377	0.8789	0.8790
20.00	22.1621	+ 35	19.5116	1.1358	0.8804	0.8803
25.00	22.0721	+ 19	19.5011	1.1318	0.8835	0.8835

Wie man sieht ist über die Uebereinstimmung zwischen den gefundenen und den berechneten Werten derart, dass man die Abweichungen den Versuchsfehlern zuschreiben muss, zumal da Abweichungen nach beiden Seiten liegen. Die Abhängigkeit des Volumens von der Temperatur lässt sich also beim Formamid durch eine lineare Funktion exakt ausdrücken.

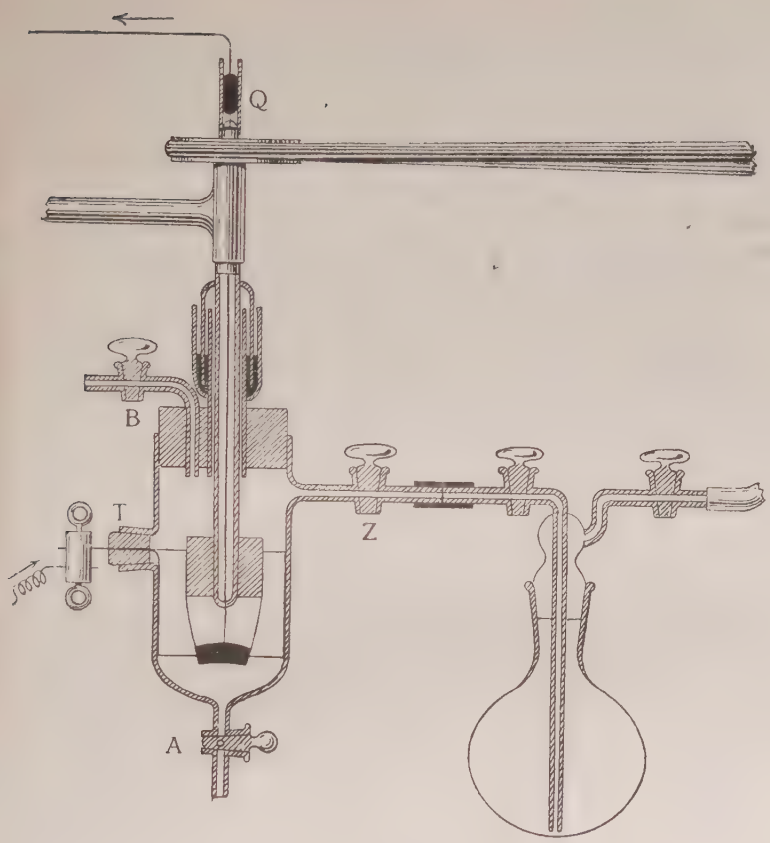
Elektrolyse in Formamid gelöster Salze.

Mein nächstes Bestreben war nun, einen Ueberblick über die Erscheinungen zu erhalten, die bei der Elektrolyse in Formamid gelöster Salze auftreten.

Zu diesem Zwecke schüttelte ich die betreffenden Salze mit Formamid. Die Konzentration bestimmte ich jedesmal, indem ich in einer Probe das Formamid abdestillierte, und im Rückstand das Metall analytisch bestimmte.

Die Elektrolyse selbst musste unter Ausschluss der Luftfeuchtigkeit vorgenommen werden, da Formamid sehr hykroskopisch ist. Ausserdem stellte sich sehr bald heraus, dass auch der Luftsauerstoff ausgeschlossen werden musste, um störende Nebenerscheinungen zu vermeiden. Endlich war es notwendig den Elektrolyten zu rühren, um Verarmungserscheinungen zu verhindern.

Figur 4 zeigt den Apparat, den ich zur Elektrolyse verwendete, in seiner entgültigen Gestalt, wie er mir am zweckmässigsten erschien. Das cylindrische Gefäss G mit einem Durchmesser von 5 cm und einer Höhe des cylindrischen Teiles von 8 cm, hatte an der Seite in halber Höhe einen Tubus T und gegenüber etwas höher ein Zuflussrohr mit Hahn Z und in der Mitte des Bodens ein Abflussrohr mit Hahn A. In dieses Gefäss wurde die cylindrische Anode aus dem betreffenden Metall eingesetzt. Ein seitlicher drahtartiger Fortsatz wurde mittels eines Stopfens luftdicht durch den Tubus T geführt und ausserhalb des Gefässes an die Stromleitung angeschlossen. Verschlossen wurde das Gefäss mit einem



Figur 4.

Gummistopfen, durch dessen Mitte ein gasdichter Rührer führte, dessen unteres Ende einen Korkstopfen trug, auf dem ein Platintiegel sass. Durch die Achse des Rührers führte ein Kupferdraht, der mittels angelöteter Platindrähte oben und unten eingeschmolzen war. Der obere endete in dem Quecksilbernapf Q, in den gleichzeitig die Stromleitung eintauchte; der untere tauchte in etwas Quecksilber, das sich am Boden des Tiegels befand. Durch einen kleinen Elektromotor wurde der Rührer in Bewegung gesetzt.

Der Strom trat durch den Tubus T ein, ging von der Anode durch die Lösung zum Platintiegel und trat durch den Rührer wieder aus. In den Stromkreis war ein Kupfervoltameter und ein Ampèremeter eingeschaltet, und parallel zur Elektrolysierzelle lag ein Voltmeter bis 10 Volt mit Teilung in Zehntelvolt.

Als Anode diente bei den Versuchen mit Kupfer ein cylindrisches Kupferblech, das mit einer Schicht elektrolytischen Kupfers überzogen worden war. Zu den Versuchen mit den andern Metallsalzen wurden teils reine Metallbleche verwandt, teils die Kupferanode galvanisch mit dem betreffenden Metall überzogen. Die Entfernung zwischen Anode und Kathode betrug im Mittel 1 cm.

1. Kupfer.

Da von allen Metallen aus wässerigen Lösungen das Kupfer am leichtesten gut abgeschieden werden kann, so begann ich meine Versuche auch mit diesem Metall.

Es wurde zunächst wasserfreies Kupfersulfat mit Formamid eine Zeit lang geschüttelt. Die klare hellblaue Lösung, die 0.8 % Kupfer enthielt, wurde vom Bodenkörper abgegossen und in die Elektrolysierzelle gebracht. Dann wurde diese verschlossen, der Rührer in Bewegung gesetzt und der Strom geschlossen.

Bei der Elektrolyse schied sich nun auf der rotierenden Kathode ein dunkler, schlecht haftender Niederschlag ab, und die Lösung färbte sich allmählich grün. Um zu sehen, ob die Grünfärbung erst unter der Einwirkung des Stromes vor sich geht, oder ob schon die Gegenwart von Kupfer genügt, um dieselbe hervorzurufen, wurde eine frischbereitete Lösung in die Zelle gegeben und diese verschlossen ohne Stromdurchgang über Nacht stehen gelassen. Am anderen Morgen war die Lösung grasgrün geworden, und die Kupferanode

hatte merklich an Gewicht abgenommen. Als die grüne Lösung kurze Zeit an der Luft gestanden hatte, war ihre ursprüngliche blaue Farbe wieder zurückgekehrt. Diese Erscheinungen deuten offenbar auf eine Reduktion der Lösung hin, und zwar auf eine Reduktion des gelösten Kupfersalzes. Um aber sicher zu sein, dass nicht etwa auch das reine Formamid Kupfer auflösen könnte, wurde in die Zelle reines Formamid gebracht, und der Rührer in Bewegung gesetzt, ohne aber den Strom zu schliessen. Nach einigen Stunden zeigte sich eine schwachblaue Färbung, und das Kupfer hatte mehrere Milligramm an Gewicht verloren; als ich aber aus der Zelle die Luft durch Wasserstoff verdrängte, das Formamid in einen Kolben brachte, wie ihn Figur 4 zeigt, aus diesem die Luft ebenfalls durch Wasserstoff verdrängte, und ihn an die Zelle anschloss, wie es Figur 4 zeigt und dann das Formamid mittels Wasserstoffs in die Zelle übertrieb, da zeigte sich trotz tagelangen Stehens in der verschlossenen Zelle keine Abnahme des Kupfers und keine Spur von Blaufärbung der Lösung. Das Formamid verhält sich also wie Ammoniak, welches auch Kupfer bei Luftzutritt löst.

Es wurde nun eine Reihe von Elektrolysen vorgenommen, um die günstigsten Bedingungen herauszufinden. Dabei ergab sich zunächst, dass höhere Stromdichten als 5 Ampère pro dm^2 an der Kathode eine starke Gasentwicklung und einen sehr schlechten Niederschlag hervorrufen. Ferner erwärmte sich die Lösung dabei und färbte sich dunkelblau; wurde der Strom unterbrochen, so trat nach dem Erkalten die grüne Farbe wieder auf. Ferner fiel es auf, dass anfangs aus der hellblauen Lösung die Abscheidung völlig unbrauchbar ausfiel. Bei längerer Elektrolyse wurde sie etwas besser, haftete aber immer noch nicht fest (Versuch No. 1 in Tabelle II). Auch als die Lösung grün geworden war, wurde der Niederschlag nur bei minimalen Stromstärken gut (No. 6). Aber bei

wiederholtem Gebrauch derselben Lösung konnte man auch bei Stromstärken gute, festhaftende Niederschläge bekommen, wo anfangs keine brauchbaren Abscheidungen erzielt werden konnten (Versuch No. 7 und 8 im Vergleich zu No. 1—4). Da diese Versuche alle einfach im verschlossenen Gefäss vorgenommen wurden, ohne dass die Luft vorher durch ein indifferentes Gas verdrängt worden war, so traten natürlich auch Oxydationserscheinungen ein, und es zeigte sich an der Kathode eine geringere Abscheidung und an der Anode eine geringere Auflösung als die Abscheidung im Voltameter.

Tabelle II.

No.	Lösung	Amp. / dm^2	Volt	Abgeschiedenes Kupfer im Voltam.	Abgeschiedenes Kupfer in d. Zelle	Anoden-Abnahme	Niederschlag
1	hellblau	0.1	0.3	0.0530	0.0140	0.1097	dunkel, nicht haftend
2	grün	0.2	0.6	0.0590	0.0148	0 1218	trübe, matt, nicht haftend
3	„	0.2	0.6	0.0742	0.0430	0.1620	„ „ „ „
4	„	0.2	0.6	0.1363	0.0840	0.2804	„ „ „ „
5	„	1.0	3.0	0.1735	0.0632	0.3617	dunkel, l. verwischbar
6	„	0.05	0.15	0.0165	0.0055	0.0401	hell und gut haftend
7	„	0.1	0.3	0.0395	0.0183	0.0963	„ „ „ „
8	„	0.2	0.6	0.0578	0.0275	0.1278	dunkler, aber fest haftend

Da nun bei wässerigen Kupfersalzlösungen ein Säurezusatz die Ausscheidung bedeutend verbesserte, so versuchte ich auch hier dieses Mittel. Ich setzte zu der grünen Lösung 10% wasserfreie Ameisensäure; das Resultat bestätigte meine Erwartungen, wie Tabelle III zeigt.

Aus diesen Versuchen ergibt sich also, dass ein Säurezusatz die krystallinische, kompakte Abscheidung begünstigt; aber auch hier lassen höhere Stromdichten den Niederschlag dunkel und schlecht haftend ausfallen, wenn man auch im allgemeinen mit der Stromdichte etwas höher gehen kann als ohne Säurezusatz.

Tabelle III.

No.	Lösung	Amp. / dm^2	Volt	Abgeschiedenes Kupfer im Voltam.	Abgeschiedenes Kupfer in d. Zelle	Anoden-Abnahme	Niederschlag
1	grün	0.07	0.3	0.0340	0.0345	0.0710	rosa, festhaftend, matt glänzend
2	„	0.5	0.8	0.1340	0.1480	0.1823	schlecht, schwarz, verwischbar
3	„	0.01	0 04	0.0205	0.0050	0.0579	schön rosa, festhaftend
4	„	0.1	0.4	0.0170	0.0195	0.1040	„ „ „
5	„	0.2	0 8	0.0850	0.0885	0.1295	hellrot, festhaftend
6	„	0.1	0.4	0.1670	0.1570	0.2230	schön, rosa, festhaftend

Ferner fällt bei Tabelle III auf, dass verschiedenemal in der Zelle mehr Kupfer abgeschieden worden ist, als im Voltameter; und zwar ist das besonders dort der Fall, wo relativ hohe Stromdichten angewandt wurden, wo also der Niederschlag wenig Zeit hatte, sich zu lösen; besonders ist dies bei No. 2 zu erkennen; dagegen beträgt bei No. 3 die abgeschiedene Kupfermenge nur ein Viertel der im Voltameter abgeschiedenen; offenbar, weil bei der fünfzigmal so langsamen Abscheidung die Flüssigkeit viel mehr Zeit gehabt hat, das ausgeschiedene Kupfer wieder zu lösen.

Um die Verhältnisse zu vereinfachen, sollte die Elektrolyse unter peinlichem Ausschluss der Luft vorgenommen werden. Dadurch sollte bewirkt werden, dass die durch das Kupfer reduzierte Lösung nicht immer wieder durch den Luftsauerstoff oxydiert und so zur neuen Aufnahme von Kupfer befähigt würde. Um aber die Lösung der Elektroden von vornherein möglichst zu vermeiden, wurde die Lösung vorher in den Kolben, den Figur 4 zeigt, mit Kupfer mehrere Tage geschüttelt. An das fertig hergerichtete Elektrolysiergefäss, aus dem die Luft durch Wasserstoff verdrängt worden war, wurde nun der Kolben angeschlossen, wie es Figur 4 zeigt, und die Lösung mittels Wasserstoffes in die Zelle übergetrieben. Sollte der Versuch unterbrochen

werden, so wurde der Kolben mit dem Abflussrohr A verbunden und bei Z Wasserstoff eingeleitet, sodass die Lösung, ohne mit Luft in Berührung zu kommen, wieder in den Kolben gebracht wurde. (Der Hahn B in Figur 4 diente dazu, beim Uebertreiben der Lösung in die Zelle das in dieser befindliche Gas entweichen zu lassen).

Da sich bei den ersten Versuchen (siehe No. 1 und 2 in Tabelle IV) immer noch Differenzen zwischen Kathodenzunahme und Anodenabnahme zeigten, so wurde die Lösung unter den oben erwähnten Vorsichtsmassregeln wieder in den Kolben übergeführt und mit dem noch darin befindlichen Kupfer geschüttelt, bis Kathodenzunahme und Anodenabnahme keine nennenswerten Differenzen mehr zeigten.

Tabelle IV.

No.	Lösung	Amp. / dm^2	Volt	Abgeschiedenes Cn im Voltam.	Abgeschiedenes Cn in d. Zelle	Anoden-Abnahme	Niederschlag
1	grün	0.15	0.45	0.0497	0.0567	0.0959	schön hellrot, gut haftend
2	„	0.15	0.45	0.0625	0.0833	0.0895	schön hellrot, gut haftend
3	„	0.25	0.75	0.1356	0.1792	0.1774	dunkler, aber festhaftend
4	„	0.20	0.60	0.1128	0.1500	0.1518	hellrot, gut haftend
5	„	0.20	0.60	0.1355	0.1821	0.1800	„ „ „

Bei den Versuchen No. 3—5 ist nun praktisch die Anodenabnahme gleich der Kathodenzunahme. Beide betragen fast genau $^4/_3$ der im Voltameter abgeschiedenen Kupfermenge. Es ist also nicht alles zweiwertige Kupfer verschwunden, denn sonst müsste die umgesetzte Kupfermenge in der Zelle doppelt so gross sein wie im Voltameter; es herrscht vielmehr in der Lösung offenbar ein Gleichgewicht

$$Cu'' + Cu \rightleftarrows 2\,Cu',$$

das nicht völlig auf der rechten Seite liegt.

Ist a die im Voltameter abgeschiedene Kupfermenge, β die Anzahl der zweiwertigen Kupferionen, die in der Zelle abgeschieden werden, $1-\beta$ die Anzahl der einwertigen Kupferionen, so gilt

$$\beta \cdot a + (1-\beta)\, 2a = {}^4/_3\, a$$
$$\beta = {}^2/_3.$$

Das heisst also, $^2/_3$ der ausgeschiedenen Kupferionen sind zweiwertig und $^1/_3$ sind einwertig; (oder die Hälfte der ausgeschiedenen Kupfermenge ist als zweiwertiges, die andere Hälfte als einwertiges Kupfer ausgeschieden).

Es war nun von Interesse, festzustellen, wieviel Kupfer die Lösung des Kupfersulfates aufnimmt. Ich verfuhr zu diesem Zwecke folgendermassen:

In drei Kolben, wie der in Figur 4 abgebildete, wurde eine gewogene Menge Kupfersulfatlösung gebracht und die Luft durch Stickstoff verdrängt. Dann wurde rasch eine gewogene Menge Kupfer eingeführt, der Kolben wieder verschlossen und nochmals Stickstoff durchgeleitet, bis alle Luft verdrängt war; dann wurden die Hähne geschlossen und die Kolben an einer Schüttelvorrichtung in einem Thermostat von 25° C befestigt.

Diese Kolben wurden nun nach 3, 8 und 14 Tagen geöffnet und das noch vorhandene Kupfer zurückgewogen. Es ergab sich folgendes:

25.2575 gr Lösung (= 0.2071 gr Cu)
hatten nach 3 Tagen 0.0470 gr Cu gelöst = 22.7 % Cu.

12.7345 gr Lösung (= 0.1044 gr Cu)
hatten nach 8 Tagen 0.0303 gr Cu gelöst = 29.0 % Cu.

18.4620 gr Lösung (= 0.1514 gr Cu)
hatten nach 14 Tagen 0.0433 gr Cu gelöst = 28.6 % Cu.

In der Lösung liegt also das Gleichgewicht etwas mehr auf der Seite des zweiwertigen Kupfers.

Es sollte nun ein zweites Kupfersalz elektrolysiert werden, und als solches wählte ich Kupferchlorid, weil bei diesem auch das einwertige Salz leicht herstellbar ist, und also das Gleichgewicht von beiden Seiten erreicht werden konnte.

Die Lösung des Chlorides ist grün und reagiert sauer; sie enthält 1.3 % Kupfer. Durch Schütteln mit Kupfer wird sie fast farblos.

Auch aus der Lösung des Chlorides kommt der Kupferniederschlag erst schwarz oder dunkelbraun, samtartig und nicht haftend (siehe Tabelle V, No. 1); dabei wurde die Lösung viel heller. Die Kupferabscheidung wird umso besser, je länger die Lösung gebraucht wird; schliesslich wird der Niederschlag schön krystallinisch, auch ohne Säurezusatz. Ebenso wie beim Sulfat kann man auch hier im Verlaufe der Elektrolyse mit der Stromdichte immer höher gehen.

Tabelle V zeigt eine Serie von Elektrolysen, die ohne besondere Vorsichtsmassregel gegen den Luftsauerstoff einfach im verschlossenen Gefäss vorgenommen wurden.

Tabelle V.

No.	Lösung	Amp. / dm^2	Volt	Abgeschiedenes Kupfer im Voltam.	Abgeschiedenes Kupfer in d. Zelle	Anoden-Abnahme	Niederschlag
1	grün	0.1	0.2	0.0352	0.0462	0.0933	erst schwarz, dann rotbraun samtartig, nicht haftend
2	hellgrün	0.1	0.2	0.0315	0.0597	0.0755	prächtig glänzend, krystall., fest haftend
3	„	0.25	0.5	0.1764	0.2987	0.3764	dunkelrot, nicht haftend
4	„	0.2	0.4	0.0697	0.1300	0 1602	schön glänzend, krystallinisch
5	„	0.25	0.5	0.0730	0.1350	0.1710	gut, krystallinisch
6	„	0.4	0.9	0.1270	0.2283	0.2756	schlecht, schwarz, nicht haftend
7	„	0.3	0.55	0.1012	0.1921	0.2375	dunkel, aber gut haftend

Auch hier stimmen die Kathodenzunahme und Anodenabnahme nicht überein; die Kathodenzunahme ist grösser als die im Voltameter abgeschiedene Menge, besonders bei den letzten Versuchen (No. 4—7); es scheint demnach fast alles Kupfer als zweiwertiges abgeschieden zu werden.

Um exakte Resultate zu erzielen, wurde wieder wie beim Sulfat die Lösung im Kolben mit Kupfer geschüttelt und mittels Wasserstoffes in das luftfreie Gefäss übergetrieben. Bei der Elektrolyse ergaben sich folgende Resultate:

Tabelle VI.

No.	Lösung	Amp./dm²	Volt	Abgeschiedenes Cu im Voltam.	Abgeschiedenes Cu in d. Zelle	Anoden-Abnahme	Niederschlag
1	fast farblos	0.2	0.4	0.0605	0.1149	0.1220	schön glänzend, hellrot, krystallinisch
2	„	0.2	0.4	0.0913	0.1802	0.1845	schön glänzend, hellrot, krystallinisch
3	„	0.2	0.4	0.0856	0.1707	0.1718	schön glänzend, hellrot, krystallinisch
4	„	0.3	0 6	0.0955	0.1906	0.1920	gut haftend, aber dunkler
5	„	0.4	0.8	0.1732	0.3460	0.3471	dunkel, schlecht haftend
6	„	0.2	0.4	0.1065	0.2125	0.2138	schön glänzend, hellrot, krystallinisch

Die Versuche zeigen eine quantitative Abscheidung von einwertigem Kupfer. Es sollte nun festgestellt werden, ob die Lösung auch die entsprechende Kupfermenge aufnahm. Zu diesem Zwecke wurde genau so verfahren wie beim Sulfat. Es ergab sich folgendes:

15.368 gr Lösung = 0.2013 gr Cu
hatten nach 3 Tagen 0.1999 gr Cu gelöst

17.812 gr Lösung = 0.2333 gr Cu
hatten nach 8 Tagen 0.2321 gr Cu gelöst

16.417 gr Lösung = 0.2151 gr Cu
hatten nach 14 Tagen 0.2158 gr Cu gelöst.

Es zeigt sich also, dass tatsächlich genau soviel Kupfer aufgenommen wird, wie in der Lösung schon vorhanden ist, dass also alles zweiwertige Kupfer zu einwertigem reduziert worden ist; gleichzeitig sieht man, dass die Reduktion beim Chlorid rascher verläuft als beim Sulfat.

Zum Vergleiche wurde Kupferchlorür unter peinlichster Vermeidung von Luftzutritt in Formamid gelöst und die Lösung elektrolysiert. Es wurde folgendermassen verfahren: in den Kolben, aus dem die Luft durch Wasserstoff verdrängt worden war, wurde eine Portion Kupferchlorür gegeben, der Kolben wieder verschlossen, und abermals Wasserstoff durchgeleitet. Dann wurde ein zweiter Kolben, indem sich reines Formamid befand, und aus dem die Luft ebenfalls durch Wasserstoff verdrängt worden war, angeschlossen und das Formamid mittels Wasserstoffes in den ersten Kolben übergetrieben. Hier wurde nun die Lösung durch Schütteln bewerkstelligt, und schliesslich die Lösung aus dem Kolben mittels Wasserstoffes in die luftfreie Zelle übergetrieben. Es zeigte sich nun in der Tat, dass die Resultate dieselben waren, wie mit der völlig reduzierten Kupferchloridlösung:

Tabelle VII.

No.	Lösung	Amp./dm²	Volt	Abgeschiedenes Kupfer im Voltam.	Abgeschiedenes Kupfer in d. Zelle	Anoden-Abnahme	Niederschlag
1	fast farblos	0.3	0.6	0.0938	0.1870	0.1885	gut, dunkel, krystallinisch
2	„	0.4	0.8	0.1245	0.2493	0.2495	dunkel, schl. haftend
3	„	0.2	0.4	0.0623	0.1244	0.1248	sehr gut, glänzend, hellrot, krystallinisch
4	„	0.2	0.4	0.1317	0.2629	0.2641	sehr gut, glänzend, hellrot, krystallinisch

Fasst man die Ergebnisse der Elektrolyse der beiden Kupfersalze zusammen, so ergiebt sich, dass Kupfer aus seinem einwertigen Verbindungen recht gut abgeschieden

werden kann; allerdings darf man nur kleine Stromdichten anwenden (0.2 Ampère per dm^2). Ein Zusatz von Säure verbessert den Niederschlag: er wird glänzender, krystallinischer und kompakter.

Gegenüber den Salzen edlerer Metalle wie Quecksilber und Silber zeigt sich der reduzierende Charakter des Formamids. Sie werden beim Behandeln mit Formamid zu Metall reduziert. Die Wärme begünstigt diese Reduktion derart, dass auch Kupfersalze beim Erwärmen Metall abscheiden. Erwärmt man eine Kupfersulfatlösung, so färbt sie sich dunkelblau, bei weiterem Erhitzen wird sie farblos und schliesslich fällt metallisches Kupfer als rotbraunes Pulver aus. Destilliert man eine Kupfersulfatlösung im starken Vakuum ab (sodass die Temperatur nicht 120^0 erreicht), so tritt keine Kupferabscheidung ein, sondern es bleibt ein weisser Rückstand der in Wasser unlöslich ist, Permangnatlösung reduziert, und beim Erhitzen mit Salpetersäure eine blaue Lösung gibt unter reichlicher Cyanwasserstoffentwicklung. Dieses Verhalten lässt auf Kupfercyanür schliessen.

2. Blei.

Als zweites Metall wählte ich Blei. Der reduzierende Charakter des Formamids liess erwarten, dass es sich völlig als Metall an den Kathoden abscheiden würde ohne Superoxydbildung an der Anode. Da keine einwertigen Bleiverbindungen bekannt sind, so war nicht zu erwarten, dass Reduktionserscheinungen wie bei den Kupfersalzen auftreten würden.

Seltsamerweise zeigten sich aber auch bei den Elektrolysen der Bleisalze Differenzen zwischen Kathodenzunnahme und Anodenabnahme in dem Sinne, dass die Kathode weniger zu- und die Anode mehr abnahm, als der durchgegangenen Strommenge entsprach. Folgende Tabelle zeigt

die Ergebnisse der Elektrolyse einer Bleichloridlösung, die wie die Kupferlösungen anfangs nur einfach im verschlossenen Gefäss ohne weitere Vorsichtsmassregeln gegen Luftzutritt vorgenommen wurde. Die gesättigte Lösung enthielt 4.0% Blei.

Tabelle VIII.

No.	Amp. / dm^2	Volt	Voltameter		Zelle		Niederschlag
			abgesch. Cu	entspr. Pl	Kathode	Anode	
1	0.1	0.2	0.0772	0.2511	0.2445	0.4032	festhaftend, matt, silberweiss
2	0.5	1.0	0.0970	0.3156	0.2903	0.3860	grau, nur teilweise haftend
3	0.1	0.2	0.0675	0.2195	0.2123	0.3017	schön, silbergrau, haftend
4	0.25	0.5	0.0730	0.2375	0.2358	0.2670	ausgezeichnet, krystallinisch, silberweiss
5	0.25	0.5	0.2022	0.6578	0.5510	0 6790	haftete am Ende der Elektrolyse nicht mehr gut
6	0.1	0.2	0.1570	0.5107	0.4981	0.6133	festhaftend, krystallin.
7	0.25	0.25	0.0711	0.2294	—	0.2630	grosse, glänzende Krystallflitter, die nicht haften.
8	0.1	0.1	0.0400	0.1301	0.1158	0.1546	

Versuch 7 und 8 wurden nach Zusatz von 10% wasserfreier Ameisensäure angestellt. Der Säurezusatz begünstigt also auch hier die Krystallbildung des Niederschlages; da dieser aber schon bei der ursprünglichen Lösung krystallinisch ist, so wird er durch den Säurezusatz verdorben, denn dieser bewirkt ausgesprochene Krystallbildung.

Da die Differenzen zwischen Anodenverlust und Kathodenzunahme möglicherweise auf Reduktion zurückzuführen waren, wie beim Kupfer, so verfuhr ich ebenso wie dort: ich schüttelte die Lösung mit Blei im Kolben und trieb dann die Lösung mittels Wasserstoffes in das luftfreie Gefäss. Die Resultate zeigt Tabelle IX, Versuch 1—4.

Tabelle IX.

No.	Amp. / dm²	Volt	Voltameter		Elektrolysenzelle		Niederschlag
			Kupfer	entspr. Bleimenge	Kathode	Anode	
1	0 2	0.4	0.1033	0.3360	0.3371	0.3365	kleine Krystalle die schlecht haften
2	0.2	0.4	0.0889	0.2892	0.2866	0.2895	kleine Krystalle die schlecht haften
3	0.1	0.2	0.0419	0.1363	0.1310	0.1345	kleine Krystalle die schlecht haften
4	0.1	0.2	0.0438	0.1425	0.1460	0.1420	kleine Krystalle die schlecht haften
5	0.2	0.4	0.0531	0.1731	0.1712	0.1971	gleichförmig, haftend
6	0.1	0.2	0.0383	0.1248	0.1230	0.1536	pulvrig, nicht haftend

Die Differenzen verschwinden bis auf die Versuchsfehler (die Bleiabscheidungen erscheinen ja auch aus wässerigen Lösungen etwas zu hoch), und die drei Bleimengen stimmen praktisch überein. Das ist ein Zeichen dafür, dass eine Reduktion nicht eintritt, wenigstens müsste der Anteil des einwertigen Salzes so klein sein, dass er die Resultate nicht sicher nachweisbar beeinflusst. Die Auflösung des Bleis kann also nur durch den Luftsauerstoff bedingt sein; gestattet man nun der Luft wieder den Zutritt, so erscheinen auch tatsächlich die Differenzen wieder. (Siehe Versuch 5 und 6.)

Wenn aber die Ursache der Auflösung des Bleies nur der Luftsauerstoff ist, so müssen die Differenzen auch verschwinden, wenn man ihn sorgfältig ausschliesst. Die Lösung wurde analog der Kupferchloridlösung hergestellt und ebenso unter Vermeidung von Luftzutritt in das luftfreie Gefäss gebracht. Bei der Elektrolyse zeigte sich in der Tat, dass keine nennenswerten Differenzen der drei Bleimengen auftraten (siehe Tabelle X). Die Ursache der Differenzen ist also tatsächlich der Sauerstoff.

Tabelle X.

No.	Amp./dm²	Volt	Voltameter		Elektrolysenzelle		Niederschlag
			abgesch. Kupfer	entspr. Bleimenge	Kathoden-Zunahme	Anoden-Abnahme	
1	0.2	0.4	0.0675	0.2198	0 2205	0.2211	kleine Krystalle
2	0.1	0.2	0.0408	0.1329	0.1340	0.1337	„ „
3	0.2	0.4	0.0452	0.1471	0.1478	0.1478	„ „
4	0.2	0.4	0.0571	0.1860	0.1874	0.1871	„ „

Ferner wurde eine Bleinitratlösung untersucht. Sie enthielt 31.5% Blei. Wurde der Luftsauerstoff nicht sorgfältig ausgeschlossen, so ergaben sich auch Differenzen wie beim Chlorid. Tabelle XI zeigt die Resultate. Dann wurden einige Versuche mit peinlichstem Ausschluss der Luft vorgenommen, ohne aber die Lösung mit Blei zu behandeln. Hierbei verschwinden genau wie beim Chlorid die Differenzen zum grössten Teile; die Resultate zeigt Tabelle XII.

Tabelle XI.

No.	Amp./dm²	Volt	Voltameter		Zelle		Niederschlag
			abgesch. Kupfer	entspr. Bleimenge	Kathoden-Zunahme	Anoden-Abnahme	
1	0.2	0.2	0.0650	0.2117	0.2001	0.2636	grau, nur teilweise haftend
2	0.1	0.1	0.0243	0.0794	0.0623	0.1045	hellgrau, gut haftend
3	0.3	0.3	0.0590	0.1923	0.1840	0.2175	dunkelgrau, haftend
4	0.2	0.2	0.0487	0.1585	0.1315	0.1819	grau, festhaftend

Tabelle XII.

No.	Amp./dm²	Volt	Voltameter		Zelle		Niederschlag
			abgesch. Kupfer	entspr. Bleimenge	Kathode	Anode	
1	0.2	0.2	0.0940	0.3083	0.3140	0.3103	blättrig krystallinisch, schlecht haftend
2	0.1	0.1	0.0400	0.1301	0.1335	0.1294	blättrig krystallinisch, schlecht haftend
3	0.2	0.2	0.2194	0.2194	0.2231	0.2205	blättrig krystallinisch, schlecht haftend

Fasst man die Ergebnisse bei den Bleisalzen zusammen, so findet man: Der Niederschlag kommt beim Chlorid besser heraus als beim Nitrat; der Niederschlag fällt gleich anfangs gut aus, nur etwas krystallinisch; wird bei sorgfältigem Luftabschluss gearbeitet, so bleibt der Niederschlag auch von feinen Krystallen bedeckt. Lässt man aber Luft zutreten, so verschwinden die Krystalle und eine schöne gleichmässige kompakte Abscheidung erfolgt (Tabelle IX, 5). Lässt man aber bei den weiteren Versuchen immer noch Luft zutreten, so wird der Niederschlag wieder schlechter, aber er artet jetzt nach der andern Seite aus; er wird pulverig (X, 6). Da wir nun sahen, dass ein Säurezusatz krystallinische Abscheidung hervorruft, so wirkt Luftzutritt offenbar entgegengesetzt, er hebt die Wirkung der Säure auf.

3. Zink.

Als nächstes Metall wählte ich Zink, das sich aus wässeriger Lösung schlecht abscheiden lässt. Ich untersuchte Lösungen von Zinkchlorid (8.2% Zn) und von Zinkoxyd (0.8% Zn).

Beim Zinkchlorid zeigten sich sehr starke Differenzen, als die Lösung ohne besonders peinlichen Luftabschluss im geschlossenen Gefäss elektrolysiert wurde (Tabelle XIII, No. 1—3). Aber auch bei sorgfältigstem Abschluss der Luft konnte nicht sofort ein Verschwinden der Differenzen veranlasst werden; erst im Laufe mehrerer Elektrolysen wurden die Differenzen geringer (siehe Tabelle XIII, No. 4—6). Dann wurde eine neue Portion der Lösung mit Zink geschüttelt, um die Lösung von vornherein mit Zink zu sättigen. Dabei trat eine geringe Gasentwicklung ein, die stärker wurde, als verkupfertes Zink angewandt wurde. Das Gas erwies sich als Wasserstoff; gleichzeitig setzten sich am Zink weisse Krystalle ab. Die Resultate der Elektrolyse dieser Lösung zeigen Versuch 7—9.

Tabelle XIII.

No.	Amp. / dm²	Volt	Voltameter		Zelle		Niederschlag
			abgesch. Kupfer	entsprech. Zinkmenge	Kathoden-Zunahme	Anoden-Abnahme	
1	0.2	0.2	0.0775	0.0797	0.0115	0.1505	äusserst mangelhaft
2	0.2	0.2	0.0730	0.0750	0.0560	0.1001	dunkelgrau, festhaftend,
3	0.2	0.2	0.0775	0.0797	0 0635	0.0906	schön, mattgrau, krystallinisch
4	0.2	0.2	0.2820	0.2900	0.2626	0.3117	schön, mattgrau. krystallinisch
5	0.2	0.25	0.2792	0.2871	0.2843	0.2914	mattgrau, gleichförmig
6	0.3	0.35	0.0754	0.0776	0.0754	0.0799	dunkelgrau, festhaftend
7	0.5	0.6	0.4003	0.4116	0.4105	0.4130	grau, dunkel, festhaftend
8	0 25	0.3	0.3317	0.3411	0.3431	0.3405	„ „ „
9	0.2	0.25	0.1508	0.1551	0.1546	0.1557	„ „ „

Die Zinkabscheidung erfolgt also zuerst schlecht; im weiteren Verlaufe der Elektrolysen löst sich Zink auf und die Abscheidung wird besser (siehe Versuch 2 und 3). Dabei entwickelt sich Wasserstoff. Luftabschluss half hier den Differenzen nicht ab: sie blieben bestehen und der Zinkniederschlag fiel immer schlechter aus (Versuch 4—6). Erst als eine Lösung längere Zeit mit Zink geschüttelt worden war, wurden die drei Zinkmengen bis auf die Versuchsfehler einander gleich. Der Niederschlag wurde aber noch schlechter (Versuch (7—9). Wir haben also wieder dieselbe Erscheinung wie beim Blei, dass die Auflösung des Metalles erst eine Verbesserung und dann eine Verschlechterung des Niederschlages hervorruft.

Die nächste Tabelle zeigt die Ergebnisse der Elektrolyse der Zinkoxydlösung. Anfangs traten auch hier Differenzen auf, aber sie waren viel geringer als beim Chlorid. Die Zinkabscheidung erfolgt sogleich sehr schön. Die Differenzen verschwinden schon bei sorgfältigem

Ausschluss der Luft (No. 4 und 5). Ein Schütteln der Lösung mit Zink ändert an der Qualität und Quantität des Niederschlages nichts (Versuch No. 6); eine Gasentwicklung ist dabei auch nicht zu beobachten.

Tabelle XIV.

No.	Amp. / dm^2	Volt	Voltameter		Zelle		Niederschlag
			abgesch. Kupfer	entsprech. Zinkmenge	Kathoden-Zunahme	Anoden-Abnahme	
1	0.2	0 2	0.1355	0.1392	0.1291	0.1551	prachtvoll silberweiss
2	0.5	0.5	0.0461	0.0474	0.0485	0.0560	schön zinkfarben
3	0.25	0.25	0.1239	0.1274	0.1095	0.1504	„ „
4	0.25	0.25	0.0694	0.0713	0.0712	0.0730	„ „
5	0.25	0.25	0.1071	0.1101	0.1100	0.1110	„ „
6	0.25	0.25	0.1283	0.1319	0.1310	0.1331	„ „

Die Zinkoxydlösung liefert also von Anfang an einen schönen Niederschlag, der durch die Auflösung des Zinks, die hier nur bei Luftzutritt erfolgt, nicht beeinträchtigt wird. Die Zinkchloridlösung dagegen liefert anfangs keinen guten Niederschlag; dieser wird aber besser, wenn sich etwas Zink gelöst hat, und schliesslich wieder schlechter.

4. Zinn.

Das Zinn ist als ein Metall bekannt, dessen Abscheidung aus wässerigen Lösungen grosse Schwierigkeiten macht, da es sehr zur Schwammbildung neigt. Aus der Lösung seines Chlorürs in Formamid (14,3% Sn.) lässt es sich aber ausgezeichnet abscheiden. Die Differenzen zwischen Kathodenzunahme und Anodenabnahme sind wie beim Bleichlorid und Zinkoxyd nicht sehr gross, und verschwinden schon bei sorgfältigem Luftabschluss. (Versuch 4—6 in Tabelle XV.)

Tabelle XV.

No.	Amp. / dm²	Volt	Voltameter		Zelle		Niederschlag
			Cu	Sn	Kathode	Anode	
1	0.1	0.08	0.0781	0.1466	0.1321	0.2172	silberweiss, etwas sandig
2	0.25	0.02	0.0893	0.1671	0.1498	0.2315	weiss, festhaftend
3	0 20	0.15	0.0906	0·1695	0.1563	0.1825	„ „
4	0.10	0.08	0.0945	0.1770	0.1772	0.1798	schön silberweiss, festhaftend
5	0.25	0.20	0 0904	0.1691	0.1667	0.1702	schön silberweiss aber mit kleinen Krystallflittern bedeckt.
6	0 25	0.20	0.0761	0.1424	0.1436	9.1465	

5. Nickel, Kobalt, Eisen, Aluminium, Magnesium.

Aus den Lösungen der Chloride der Leichtmetalle und der Eisengruppen in Formamid konnten keine nennenswerten Metallabscheidungen erzielt werden. Die Kathode zeigte in allen Fällen einen dunkeln Anflug, der aber nicht über einige Milligramm hinauskam.

Tabelle XVI.

No.	Amp. / dm²	Volt	Voltameter		Zelle		Lösung
			Cu	= Anodenmet	Kathode	Anode	
1	0.2	1.6	0.0674	0.0622	0.0012	0.0640	$NiCl_2$
2	0.1	0.8	0.0715	0.0660	0.0015	0.0678	
3	0.2	1.1	0.0534	0.0494	0.0012	0.0851	$CoCl_2$
4	0.1	0.6	0.0718	0.0694	0 0005	0.0711	
5	0.2	1.3	0.1384	0.1216	0.0037	0,1227	$FeCl_2$
6	0 1	0.6	0.1632	0.1434	0.0037	0.1439	
7	0.2	1.0	0.2254	0.0640	0.0015	0.0649	$AlCl_3$
8	0.1	0.5	0.0831	0 0238	0.0021	0.0237	
9	0.1	0.6	0.1080	0.0414	0.0005	0.0804	$MgCl_2$
10	0.2	1.2	0.3174	0.1216	0.0013	0.2531	

Die Anodenabnahmen waren ausser bei Magnesium bei allen Metallen quantitativ, wenn man Aluminium als dreiwertig und die anderen Metalle als zweiwertig berechnet;

nur Kobalt zeigte eine etwas stärkere Abnahme, die aber bei Luftabschluss normal wird (No. 4). Dagegen wird die Anodenabnahme des Magnesiums auch bei Luftabschluss nicht normal (No. 10). Tabelle XV zeigt diese Erscheinungen. Bei jedem Salz ist der erste Versuch ohne besonderen Luftabschluss, der zweite bei sorgfältiger Vermeidung von Luftzutritt angestellt.

Im Anschluss an diese elektrolytischen Versuche war eine kurze Orientierung über die Grösse der elektromotorischen Kräfte der Metalle gegenüber ihren Salzlösungen wünschenswert.

Ich stellte mir eine gesättigte Lösung von Kupfersulfat in Formamid her, die 0.3 normal ist und eine wässerige Kupfersulfatlösung von derselben Koncentration; ferner eine Lösung von Zinkchlorid in Formamid, die dreifach normal war. Als Elektroden verwandte ich Kupferelektroden, die vor jedem Versuche frisch verkupfert wurden und Zinkelektroden, die jedesmal frisch amalgamiert wurden.

Nun mass ich nach der Kompensationsmethode von Poggendorff und Du Bois. Reymond die elektromotorische Kraft folgender Ketten (die Stromrichtung ging stets von links nach rechts):

$Cu, 0.3_2\ Cu SO_4$ in Form., 0.3n $Cu SO_4$ in Ws., Cu = 0.102 Volt
$Cu, 0.03n\ CuSO_4$ in Form., 0.3n $Cu SO_4$ in Ws., Cu = 0.144 Volt
Differenz: 0.042 Volt

Zn, 3n $Zn Cl_2$ in Form., 0.3 $Cu SO_4$ in Ws., Cu = 1.082 Volt
Zn, 0.3n $Zn Cl_2$ in Form., 0.3 $Cu SO_4$ in Ws., Cu = 1.124 Volt
Differenz: 0.043 Volt

Wenn wir die Annahme machen, dass die Potentialdifferenz an der Berührungsstelle der beiden Flüssigkeiten zu vernachlässigen ist,*) so zeigt sich, dass Kupfer in einer Lösung

*) Diese Annahme ist allerdings wohl nicht zutreffend, denn Walden (Z. f. ph. Ch. 54 S. 222) hat für Tetraäthylammoniumjodid Λ_∞ in Wasser = 112, in Formamid gleich 25 gefunden.

von Kupfersulfat in Formamid um 0.102 Volt unedler ist als Kupfer in einer wässerigen Kupfersulfatlösung von derselben Koncentration. Verdünnt man die Formamidlösung auf das zehnfache Volumen, so steigt die elektromotorische Kraft um 0.042 Volt. Zink in einer dreifach normalen Lösung zeigt gegen Kupfer in einer 0.3 normalen Kupfersulfatlösung eine elektromotorische Kraft von 1.082 Volt, die beim Verdünnen der Zinklösung auf 1.125 Volt steigt; die Zunahme der elektromotorischen Kraft ist also fast genau so gross, wie beim Verdünnen der 0.3 normalen Lösung von Kupfersulfat in Formamid auf das zehnfache Volumen. Bleiben wir bei unserer Annahme, dass die Potenterialdifferenz an der Berührungsstelle zu vernachlässigen ist, so ergeben sich folgende Überlegungen: Da Zink in wässeriger Zinksulfatlösung gegen Kupfer in einer wässerigen Kupfersulfatlösung von derselben Koncentration eine elektromotorische Kraft von 1.087 Volt zeigt, so ergibt sich, dass Zink in einer Zinksalzlösung in Formamid 0.038 Volt negativer ist als in einer wässerigen Lösung. Dies gilt aber nur für die angewandte Koncentration von 0.3 normal; denn da in der Formamidlösung mit jeder Verdünnung auf das zehnfache Volumen die elektromotorische Kraft um 0.042 (0.043) Volt zunimmt, in wässeriger Lösung aber (bei zweiwertigen Jonen) nur um 0.0288 Volt, so müssen sich bei anderen Verdünnungen andere Werte ergeben. Würden die Werte für die Abhängigkeit der elektromotorischen Kraft für beliebige Koncentrationen gelten, so müsste die elektromotorische Kraft vom Metall in der Formamidlösung zum Metall in den wässerigen Lösungen bei jeder Verdünnung beider Lösungen auf das Zehnfache um (0.042 — 0.029 =) 0.013 Volt zunehmen, bei jeder Steigerung der Koncentration beider Lösungen auf das Zehnfache um 0.013 Volt abnehmen. Dann würde Zink in einer ca. 30 normalen Zinksalzlösung in Formamid gegen Zink in einer wässerigen Lösung von derselben Koncentration

keinen Potentialunterschied zeigen, und in Lösungen von noch höherer Koncentration würde sich die Stromrichtung umkehren. Solche hohen Koncentrationen sind aber nicht herstellbar.

Ich bemerke ausdrücklich, dass diese Messungen, die etwas ausserhalb des Rahmens meiner Arbeit lagen, nur orientierenden Charakter haben.

Vorgänge beim Lösen der Salze in Formamid.

Die Erscheinungen, die auftraten, wenn man Salze der Schwermetalle in Formamid löste, waren nun so auffallend und bemerkenswert, dass eine Untersuchung der Vorgänge geboten erschien.

Giebt man eine beliebige Menge wasserfreies Kupfersulfat in Formamid, so erhält man zunächst eine blaue Lösung, und das ungelöste Salz färbt sich hellblau; aber nach kurzer Zeit, meist schon nach wenigen Minuten und ehe noch alles weisse Kupfersulfat in den hellblauen Körper übergegangen ist, tritt eine Trübung der dunkelblauen Lösung ein, ein krystallinischer hellblauer Niederschlag fällt aus, und die Lösung färbt sich bedeutend heller.

Es wäre nun denkbar, dass das Kupfersulfat sich mit dem Formamid vereinigt unter Aufnahme eines oder mehrerer Moleküle Krystallformamid, und dass diese Verbindung weniger löslich ist als das formamidfreie Kupfersulfat, sodass eine an $CuSO_4$ gesättigte Lösung an $CuSO_4 . n\,HCONH_2$ übersättigt ist. Aber bei dem Versuch die Koncentration der schliesslich resultierenden Lösung zu bestimmen, zeigte sich, dass die Lösung nicht mehr äquivalente Mengen Cu und SO_4 enthielt, sondern dass auf ein Aequivalent Cu etwa drei Aequivalente SO_4 kamen.

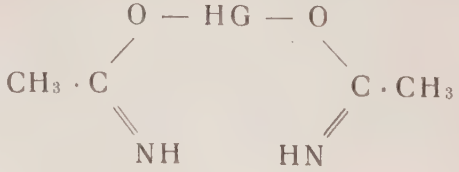
Dieses überraschende Resultat ist nur so zu erklären, dass die ausfallende Verbindung SO_4 verloren hat; das Kupfersulfat muss sich aber mit dem Formamid umgesetzt haben.

Nun fragt es sich, wie diese Umsetzung vor sich geht. Dafür findet man Hinweise in den Eigenschaften der Säureamide. Bei diesen ist einerseits durch den Einfluss des Säurerestes das eine Wasserstoffatom der Amidogruppe befähigt, gegen Metall ausgetauscht zu werden. Mit besonderer Leichtigkeit treten Quecksilberatome in den Amidrest ein. Wässerige Amidlösungen lösen Quecksilberoxyd auf, und beim Eindunsten der Lösung erhält man salzartige Verbindungen der Amide[5]) wie z. B. das Quecksilberacetamid $(CH_3CONH)_2Hg$, welches aus Alkohol in durchsichtigen Krystallen vom Schmelzpunkt 195° anschiesst[6]). — Zinkverbindungen erhält man bei Einwirkung von Zinkalkylen auf die Amide in ätherischer Lösung unter Entwickelung von Kohlenwasserstoffen:

$$2CH_3CONH_2 + Zn(C_2H_5)_2 = (CH_3 \cdot CONH)_2Hg + 2C_2H_6$$

Die Zinkverbindungen werden durch Wasser unter Rückbildung von Amiden und Abscheidung von Zinkhydroxyd wieder zersetzt.

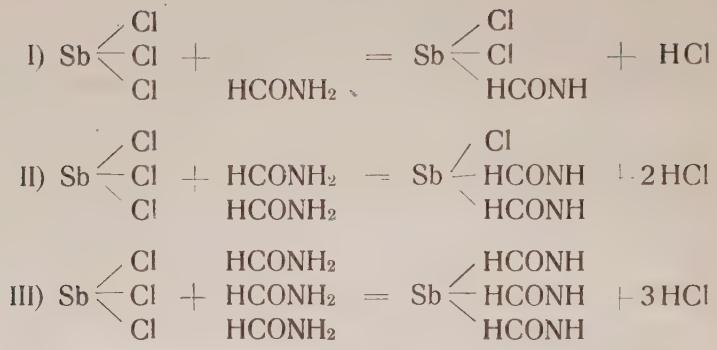
Man nimmt als wahrscheinlich an, dass bei diesen Reaktionen die Säureamide als Imidsäuren fungieren, dass ihre Konstitution nicht $R \cdot C\begin{matrix}O\\NH_2\end{matrix}$ sondern $R \cdot C\begin{matrix}OH\\NH\end{matrix}$ ist. Dann hätte z. B. das Quecksilberacitamid folgende Konstitutionsformel:



Andererseits haben die Säureamide Neigung, sich mit starken Säuren zu lockeren Verbindungen zu vereinigen. So bildet Acetamid mit konzentrierter Salzsäure die Verbindung $CH_3 \cdot CONH_2 \cdot HCl$, die bei längerem Stehen über Ätznatron in die Verbindung $(CH_3 \cdot CONH_2)_2 HCl$ [7]) übergeht. Letztere erhält man direkt in langen, spitzen Nadeln beim Einleiten von Salzsäuregas in eine alkoholisch-ätherische Lösung des Amides [8]). Mit Salpetersäure entsteht das Nitrat $CH_3 \cdot CONH_2 \cdot HNO_3$, das aus Äther und Chloroform krystallisiert erhalten werden kann [7])[8]). Diese Verbindungen reagieren stark sauer und zerfallen sehr leicht.

Formamid nimmt nun, wie alle ersten Glieder in homologen Reihen eine Ausnahmestellung ein. Das zeigt sich einerseits in seinem Reduktionsvermögen, das bei den anderen Säureamiden nicht vorhanden ist. Bedenkt man andererseits, dass die Ameisensäure eine viel stärkere Säure ist, als die Essigsäure und die höheren Fettsäuren, so ist es wahrscheinlich, dass auch ihr Amid einen ausgeprägteren sauren Charakter hat. Reines Formamid reagiert allerdings nicht sauer, wohl aber eine wässerige Lösung. Eine weitere Ausnahmestellung nimmt das Formamid insofern ein, als es flüssig ist. Dadurch hat man die Möglichkeit, Metallverbindungen mit ihm zusammenzubringen, ohne es schmelzen oder lösen zu müssen.

Über Lösungen von Antimontrichlorid und Wismuttrichlorid in Formamid berichten G. Bruni und A. Manuelli [9]). Diese Autoren beschreiben eine Erscheinung, die sie mit der Hydrolyse vergleichen und Amidolyse nennen. Wenn man nämlich geschmolzenes Antimontrichlorid mit Formamid zusammen gibt, im Verhältnis 1 : 2, so entsteht eine klare Lösung, die auch bei langem Stehen beständig ist. Giesst man aber diese Lösung in das zehnfache Volumen reinen Formamids, so bildet sich sofort eine starke Trübung und dann ein reichlicher voluminöser weisser Niederschlag. Für dessen Entstehung nehmen die Autoren folgende Reaktionen an:



Sie haben keinen der drei Stoffe isolieren können, aber Gemenge erhalten, die sich dem Stoffe II sehr nähern und Gemenge von etwa gleichen Teilen II und III.

Da die Antimon- und Wismutlösungen in Formamid nicht stark erhitzt werden dürfen, weil sonst Reduktion zu Metall eintritt, so konnte das höher schmelzende Wismutchlorid nicht in flüssigem Zustande mit dem Formamid zusammengebracht werden; wurde das Salz in Formamid suspendiert, so verwandelte es sich beim Schütteln in einen feinflockigen Niederschlag; wegen des langsamen Filtrierens der dickflüssigen Lösung und der schwer zu vermeidenden Zersetzung durch die atmosphärische Feuchtigkeit, konnten Bruni und Mannelli das Reaktionsprodukt nicht fassen.

Es scheint nun, dass diese Amidolyse, die Bruni und Mannelli nur bei Salzen schwacher Basen vermuten, auch bei andern Schwermetallsalzen, die in wässeriger Lösung wenig Hydrolyse zeigen, eintritt, denn die Vorgänge beim Lösen des Kupfersulfates (und auch der andern für die Elektrolysen benutzten Salze) zeigen grosse Ähnlichkeit mit den von Bruni und Mannelli beobachteten Erscheinungen.

Es würde dann für das Kupfersulfat folgende Umsetzung anzunehmen sein:

Die entstehende Säure würde sich jedenfalls mit dem übrigen Formamid zu einer Verbindung vereinigen.

Es zeigte sich nun, dass bei relativ kleinen Mengen Kupfersulfat bald ein sulfatfreier Bodenkörper zu erzielen war; aber bei grösseren Mengen Sulfat und wenig Formamid blieb der Bodenkörper trotz wochenlangen Schüttelns sulfathaltig.

Es galt nun zunächst die Zusammensetzung des sulfatfreien Bodenkörpers zu bestimmen und zu prüfen, ob sie der Erwartung entsprach.

Der sulfatfreie Bodenkörper ist von hellblauer Farbe und krystallinisch. Er ist sehr leicht abzufiltrieren und schon durch einfaches Absaugen und Abpressen zwischen Filtrierpapier fast völlig ohne anhaftende Säure zu bekommen; die letzten Spuren sind leicht durch Waschen mit reinem Formamid zu entfernen. Über koncentrierter Schwefelsäure zeigt er nach 24 Stunden keine Abnahme. Er wurde nun in einem offenen Wägegläschen in einem Trockenschranke erhitzt, um festzustellen, ob er dabei an Gewicht verlieren würde.

Unter 100° C blieb das Gewicht fast völlig konstant, über 100° nahm es aber beständig ab, und bei 120°—130° zersetzte sich die hellblaue Substanz sichtbar; sie wurde zunächst braunrot, während sich das Gläschen, in dem sie sich befand, im oberen Teile mit wasserhellen Tröpfchen beschlug; diese verschwanden bei weiterem Erhitzen und gleichzeitig wurde der Rückstand dunkler und schliesslich schwarz; dabei nahm das Gewicht wieder etwas zu. Es ergaben sich folgende Zahlen:

Wägegläsown leer	13.7932 g
„ + Substanz . . .	14.2351 g
nach 5 stündigem Erhitzen auf 95° .	14.2348 g
nach 5 stündigem Erhitzen auf 105°	14.2306 g
„ 10 „ „ „ 105°	14.2260 g
„ 15 „ „ „ 105°	14.2223 g

nach	1	stündig.	Erh. auf	120°—130°	13.9183 g
„	2	„	„ „	120°—130°	13.9178 g
„	5	„	„ „	120°—130°	13.9195 g
„	10	„	„ „	120°—130°	13.9226 g

Der Rückstand löste sich in verdünnter Salpetersäure völlig unter stürmischer Gasentwickelung und Bildung von roten Dämpfen zu einer dunkelblauen Flüssigkeit. In dieser Lösung wurde das Kupfer elektrolytisch bestimmt es fanden sich 0,1130 g Kupfer.

Das ganze Verhalten deutet darauf hin, dass sich die Substanz unter Zurücklassung von metallischem Kupfer (der braunrote Rückstand) zersetzt, welches sich bei der feinen Verteilung bei weiterem Erhitzen oberflächlich oxydiert (Übergang der braunroten Farbe in schwarz unter gleichzeitiger Gewichtszunahme).

Um die Verhältnisse klar übersehen zu können, wurde eine neue Probe im Stickstoffstrom erhitzt. Zu diesem Zwecke wurde die Substanz in ein Glühschiffchen gebracht, und dieses in einer Röhre erhitzt, die über der Stelle, wo das Schiffchen sich befand, einen Tubus hatte, in dem mittelst eines durchbohrten Korkstopfens ein Thermometer eingeführt wurde; während der Erhitzung wurde durch die Röhre ein langsamer Stickstoffstrom geleitet. Bei 120° färbte sich die Substanz rotbraun, und das Rohr beschlug sich mit wasserhellen Tröpfchen. Dabei entwichen anfangs nach Ameisensäure und etwas nach Cyanwasserstoff riechende, später geruchlose Dämpfe. Trotz anhaltenden Erhitzens änderte sich die rotbraune Farbe des Rückstandes nicht. Nachdem alle Feuchtigkeit aus dem Rohre verschwunden war, liess ich das Rohr im Stickstoffstrom abkühlen und wog dann das Schiffchen mit dem Rückstand. Dann löste ich den Rückstand in verdünnter Salpetersäure und bestimmte in der Lösung das Kupfer elektroanalytisch. Es ergaben sich folgende Werte:

Ursprüngliche Substanz: . . . 0.3623 g
nach der Zersetzung: . . . . 0.0953 g = 26.30%
aus der salpeters. Lösung abgeschiedenes Cu: . . . . 0.0951 g

Der Rückstand besteht also tatsächlich nur aus reinem Kupfer. Die Kupfermenge ist aber für die Formel $(HCONH_2)_2$ Cu viel zu klein; diese verlangt 41.92%. Es ist aber sehr wohl möglich, dass die Verbindung ein oder mehrere Molecüle Krystallformamid enthält. Die Anzahl der Molecüle ergibt sich durch folgende Rechnung:

$$0.3623\ g = (HCONH)_2\ Cu + n\ HCONH_2$$
$$\text{Rückstand} = 0.0953\ g = Cu$$
$$\text{Verlust} = 0.2670\ g = (HCONH)_2 + n\ HCONH_2$$

Also

$$\frac{\text{Gewichtsverlust}}{\text{Rückstand}} = \frac{0.2670}{0.0953} = \frac{(HCONH)_2 + n\ HCONH_2}{Cu}$$
$$= \frac{88.11 + n \cdot 45.06}{63.6}$$
$$n = \frac{63.6 \times 0.2670}{45.06 \times 0.0953} - \frac{88.11}{45.01}$$
$$= 3.96 - 1.96$$
$$= 2.00.$$

Es ergeben sich also mit grosser Genauigkeit zwei Molecüle Krystallformamid und die Formel der Substanz wird $(HCONH)_2\ Cu \cdot 2\ HCONH_2$.

Zur völligen Identifizierung der Substanz mit dieser Formel wurden noch eine Stickstoffbestimmung und eine Elementaranalyse ausgeführt.

Die Verbindung $(HCONH)_2\ Cu\ 2\ HCONH_2$ verlangt
37.25% H_2O
72.78% CO_2
23.22% N

Die Analysen ergaben:

in 0.2581 g Substanz 0.0932 g H_2O = 36.96% H_2O

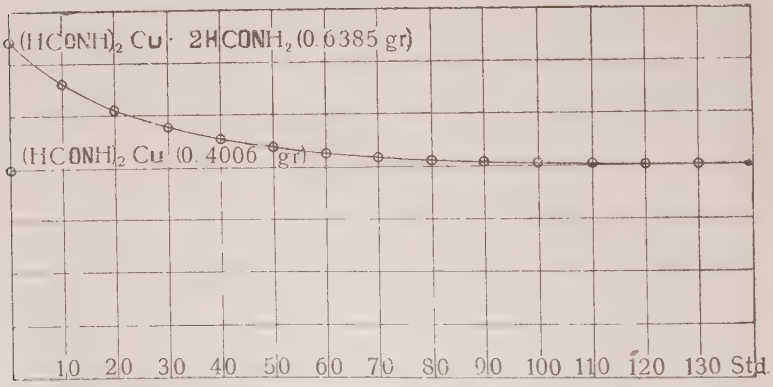
0.1839 g CO_2 = 72.96% CO_2.

in 0.3003 g Substanz 0.0700 g N = 23.31% N

Auch diese Analysenergebnisse stimmen gut mit der Formel überein.

Es war noch von Interesse, festzustellen, ob die Verbindung auch ohne die zwei Molecüle Krystallformamid zu erhalten ist. Zu diesem Zwecke wurde die Verbindung im Trockenschrank verschiedenen Temperaturen ausgesetzt.

Es ergab sich, dass oberhalb 100° C eine Verbindung $(HCONH)_2$ Cu nicht beständig ist. Aber bei längerem Erhitzen auf 95° nahm die Substanz nur bis zu einem Gewicht ab, dass dieser Formel entsprach. Nachstehende Kurve zeigt den Verlauf der Gewichtsabnahme.



Figur 5.

Die zurückbleibende Verbindung $(HCONH)_2$ Cu sieht ebenfalls hellblau aus.

Nachdem nun die Existenz der Verbindung $(HCONH)_2 Cu \cdot 2 HCONH_2$ bewiesen war, sollte die Umsetzung selbst noch genauer untersucht werden.

Wie schon erwähnt wurde, konnte nicht bei beliebigen Mengenverhältnissen von $Cu SO_4$ und $HCONH_2$ ein sulfatfreier Bodenkörper erhalten werden, sondern nur bei relativ kleinen Mengen $Cu SO_4$. Die Reaktionsgleichung erklärt diese Erscheinung; die Reaktion verläuft offenbar nach der Gleichung:

$$N\,HCONH_2 + Cu\,SO_4 \rightleftarrows (HCONH)_2 Cu \cdot 2HCONH_2$$
$$+ H_2SO_4 \cdot mHCONH_2 + (n - m - 4)\ HCONH_2.$$

Bei der Umsetzung fällt der grösste Teil des gebildeten Kupferformamids aus, und entzieht sich dem Gleichgewicht, aber die Säure häuft sich in der Lösung an und gebietet der Reaktion bei einer gewissen Koncentration Halt. Infolgedessen kann man, wenn man von überschüssigem Kupfersulfat ausgeht, mit einer gegebenen Formamidmenge nur eine bestimmte Menge Kupfersulfat umsetzen. Solange der Bodenkörper von Sulfat und Kupferformamid gebildet wird, muss die Zusammensetzung der Lösung konstant bleiben. Das ergibt sich auch aus der Phasenregel; denn wir haben drei unabhängige Bestandteile und vier Phasen: Die dampfförmige, die flüssige und zwei feste Phasen. Ist dagegen im Bodenkörper kein Sulfat zugegen, so ist eine Phase weniger vorhanden und wir haben ein unvollständiges Gleichgewicht.

Die Zusammensetzung der Lösung sollte nun für verschiedene relative Mengen Kupfersulfat und Formamid geprüft werden. Es wurde erst versucht, die Säure titrimetrisch zu bestimmen, aber das erwies sich als undurchführbar, da die Gegenwart von Formamid die üblichen Indikatoren auch bei starkem Verdünnen mit Wasser beeinflusste. Durch Zerstören des Formamids kann man

gleichfalls nicht zum Ziele gelangen, da gleichzeitig die Metallformamide ebenfalls zerstört werden. Ich begnügte mich daher mit der gravimeterschen Bestimmung des Säureradicals und des Kupfers und bestimmte ausserdem die Löslichkeit des Kupferformamides in reinem Formamid. Diese erwies sich als so gering (0.04% Cu), dass sie vernachlässigt werden konnte, sodass die Säurekoncentration sich durch Subtraction der dem Kupfer äquivalenten von der gesamten gefundenen Säuremenge ergab. Es wurde folgendermassen verfahren:

Mehrere Portionen des Salzes wurden mit Formamid in einem Thermostat von 25° C. geschüttelt. Von Zeit zu Zeit wurden der Lösung mittels eines Pyknometers Proben entnommen und das specifische Gewicht festgestellt. Sobald sich in einer Lösung das specifische Gewicht nicht mehr änderte, wurde das herausgenommene Volumen analysiert. Beim Chlorid zeigte sich schon nach einigen Tagen Constanz, dagegen dauerte die Einstellung des Gleichgewichts beim Sulfat mehrere Wochen.

Cu und SO_4 resp. Cl wurden folgendermassen bestimmt: die herausgenommene Lösung wurde mit Wasser versetzt, und mit Natronlauge schwach alkalisch gemacht, dann wurde sie zum Sieden erhitzt, um das Formamid zu zerstören, welches bei der Analyse störend wirkt (z. B. reduziert es bei der Chlorbestimmung das Silbernitrat). Das Kochen wurde solange fortgesetzt, bis kein Ammoniak mehr entwich. Dann wurde nach dem Erkalten angesäuert und das SO_4 resp. Cl gravimetrisch bestimmt. Aus dem Filtrat wurde das Fällungsmittel ($BaCl_2$ resp. $AgNO_3$) durch Zusatz der gefällten Säure wieder entfernt, die Lösung unter Zusatz von etwas Schwefelsäure eingedampft und die überschüssige Schwefelsäure abgeraucht. Der Rückstand wurde in Wasser und etwas Salpetersäure gelöst und aus der Lösung das Kupfer electrolytisch abgeschieden. Es ergab sich folgendes:

	Wasserfreie Salzmenge		Formamid		Mengenverhältnis	
	Gramm	Äquivalente	Gramm	Äquivalente	in Gramm	in Äquivalenten
$CuSO_4$	5.4250	0.0680	28.9390	0.6423	1 : 5.33	1 : 9.46
	5.111.7	0.1012	33.2790	0.7385	1 : 6.51	1 : 7.09
$CuCl_2$	7.5023	0.1116	41.5668	0.9225	1 : 5.54	1 : 8.27
	2.6214	0.0390	21.4062	0.4749	1 : 8.16	1 : 12.18

Die folgenden Zahlen beziehen sich auf je 10 ccm Lösung.

	Gewicht der Lösung	In Gramm		In Äquivalenten		Freie Säure	
		Kupfer	Säurerest	Kupfer	Säurerest	in Äquivalenten	in Gramm
$CuSO_4$	11.714 g	0.0959	0.4305	0.0030	0.0090	0.0060	0.294
	11.713 g	0 0950	0.4285	0.0030	0.0090	0 0060	
$CuCl_2$	11.626 g	0.1530	0.3299	0.0048	0.0093	0.0045	0.164
	11.626 g	0.1518	0.3285	0.0048	0.0093	0.0045	

In allen vier Fällen war der Bodenkörper sulfat- resp. chloridhaltig. Es zeigt sich demnach in der Tat, dass die Zusammensetzung der Lösung konstant bleibt, solange noch unverändertes Salz im Bodenkörper vorhanden ist.

In allen denjenigen Fällen, wo der Bodenkörper kein Säureradikal mehr enthielt, war auch die Konzentration der freien Säure und des Kupfersalzes geringer.

Der einzige Punkt, über den man nun noch im Zweifel sein konnte, war das Verhalten der Säure in der Lösung. Um darüber Klarheit zu erlangen, leitete ich sorgfältig getrocknetes Salzsäuregas in reines Formamid. Es wurde unter gelinder Erwärmung begierig absorbiert; nach etwa einer halben Stunde langsamen Einleitens erstarrte die

ganze Lösung ziemlich plötzlich zu einer weissen Masse; dieselbe wurde abgesaugt und sorgfältig zwischen Fliesspapier getrocknet. Die Analyse ergab einen sehr grossen Chlorgehalt, der für die Verbindung $HCONH_2 \cdot HCl$, die normalerweise zu erwarten war, viel zu hoch war; er stimmte aber sehr gut auf die Formel $HCONH_2 \cdot 3\ HCl$; auch nach wochenlangem Liegen zwischen Filtrierpapier verminderte sich der Chlorgehalt nicht. Die Analysenergebnisse waren folgende:

0.3725 g Substanz enthielten 0.2557 g Chlor = 68.59%

0.2843 g „ „ 0.1949 g „ = 68.55%

Die Theorie verlangt für die Verbindungen:

$HCONH_2 \cdot HCl$	43.41% Cl
$HCONH_2 \cdot 2\ HCl$	60.11% Cl
$HCONH_2 \cdot 3\ HCl$	68.87% Cl
$HCONH_2 \cdot 4\ HCl$	74.30% Cl

Damit war der Beweis geliefert, dass die Säure mit dem Formamid zu einer Verbindung zusammentritt. Um nun einen Anhalt für den Zustand dieser Verbindung in der Lösung zu haben, löste ich eine gewogene Menge in reinem Formamid und bestimmte die Leitfähigkeit dieser Lösung. Ausserdem verdünnte ich sie, indem ich einen Teil der Lösung ausgoss aus dem Leitfähigkeitsgefäss, dieses zurückwog, mit reinem Formamid auffüllte und abermals wog; da das Gewicht des leeren Gefässes bekannt war, so konnten die Verdünnungen leicht berechnet werden.

Die specifische Leitfähigkeit des angewandten Formamids betrug 0.00149. Wenn man diese Leitfähigkeit von den gefundenen Werten für die Lösungen abzieht, so ergeben sich folgende Resultate:

8.09% $HCONH_2$ 3 HCl = 0.523 Mol. im Liter:
spec. Leitf. 0.0232; molec. Leitf. 44.4
3.63% $HCONH_2$ 3 HCl = 0.235 Mol. im Liter:
spec. Leitf. 0.0129; molec. Leitf. 54.9
0.47% $HCONH_2$ 3 HCl = 0.027 Mol. im Liter:
spec. Leitf. 0.0022; molec. Leitf. 81.5

Die Verbindung zeigt also eine ziemlich grosse Leitfähigkeit, allerdings lange nicht so gross wie Salzsäure in wässeriger Lösung. Die moleculare Leitfähigkeit nimmt bei stärkerer Verdünnung stark zu, viel stärker als in wässeriger Lösung. Die entsprechenden Werte für Salzsäure im Wasser sind:

0.5 n = 327
0.2 n = 342
0.02 n = 367

Die Säure hat wenig von ihrem Charakter verloren, denn die Lösung löst noch Zink unter Wasserstoffentwickelung auf.

Nachdem nun die Zusammensetzung des Kupferformamids und der Umsetzung, die zu seiner Bildung führt, untersucht war, war es von Interesse, festzustellen, wie die Verhältnisse bei den andern zur Elektrolyse verwandten Salzen liegen.

Die Möglichkeit, aus einem Metallsalz das Metallformamid als Bodenkörper zu erhalten, hängt von der Lage des Gleichgewichtes

$$MeS + HCONH_2 \rightleftarrows HCONHMe + HS$$

ab und von den Löslichkeiten des Salzes MeS und des Metallformamides HCONHMe.

Es ist denkbar, dass das Salz so wenig löslich, das Metallformamid so reichlich löslich und das Gleichgewicht so weit nach links liegt, dass das Metallformamid überhaupt nicht ausfällt.

Die Verhältnisse werden aber anders, wenn man in eine solche Salzlösung das Metall des Salzes bringt. Die Verbindung $HCONH_2 \cdot 3$ HCl (und die Verbindungen der

andern starken Säuren mit Formamid) hat nämlich, in Formamid gelöst, durchaus den Charakter einer freien Säure; sie reagiert sauer und löst z. B. Zink unter Wasserstoffentwickelung auf. Also werden auch die bei der Umsetzung entstandenen Säuren, trotzdem sie mit dem Formamid zusammengetreten sind, den Metallen gegenüber sich wie Säuren verhalten, und diese unter Wasserstoffentwickelung oder unter Mitwirkung des Luftsauerstoffs und Wasserbildung auflösen. Dabei bildet sich aber neues Salz und gleichzeitig wird die Konzentration der Säure entsprechend herabgesetzt. Infolgedessen ist das Gleichgewicht gestört, und die neugebildete Salzmenge wird sich sofort mit dem Formamid wieder umsetzen, wobei die Säure wieder regeneriert wird. Aber nicht alles neugebildete Salz wird sich völlig wieder umsetzen, da sich infolge der Umsetzung die Menge des Formamids verringert und deshalb die maximale Konzentration der Säure schon bei einer kleineren Menge erreicht ist als vorher. Ergänzt man aber die durch die Umsetzung verbrauchte Menge immer wieder, so kann man unbegrenzte Mengen Metall und Formamid in das Metallformamid überführen. Dabei ist vorausgesetzt, dass sich das Metall in der Säure unter Wasserstoffentwickelung löst. Denn wenn die Mitwirkung des Luftsauerstoffes notwendig war, so wird schliesslich die Reaktion durch das entstehende Wasser gestört.

Sehr schön zeigen sich diese Verhältnisse beim Zink. Gibt man reines oder verkupfertes Zink zu reinem Formamid, so ist auch nach längerer Zeit keine Einwirkung zu bemerken. Fügt man aber ein wenig Zinkchlorid zu, so beginnt bald eine Gasentwickelung, die ziemlich stark werden kann, und ein weisser, krystallinischer Niederschlag fällt aus (s. S. 55). Wie schon erwähnt, erreicht man dasselbe, wenn man eine kleine Menge der Verbindung $HCONH_2 \cdot 3H\,Cl$ zufügt. Die Wirkung der Säure oder des Zinkchlorides ist also die eines Katalystors, indem sie, ohne selbst verändert zu

werden, eine Reaktion zwischen Zink und Formamid bewirkt, die ohne ihre Gegenwart nicht eintritt. Der einzige Unterschied zwischen den gewöhnlichen Katalysatoren und diesen Stoffen besteht darin, dass in diesem Falle die Wirkungsweise des Katalysators und seine Teilnahme an der Reaktion nachgewiesen ist. (Allerdings lässt die Reaktion in Wirklichkeit bald nach und hört allmählich auf; offenbar verliert also der Katalysator allmählich seine Wirksamkeit. Dass sekundäre Zersetzungen vor sich gehen, wird auch dadurch wahrscheinlich gemacht, dass die Lösung sich gelb bis braun färbt. — Es sei aber hervorgehoben, dass dieses Unsichtbarwerden der Säure nur bei Gegenwart von Metall stattfindet.

Übrigens ist es durchaus nicht gesagt, dass man stets durch Zugeben von Metall zur Salzlösung das Metallformamid erhält. Wenn ein Salz sich in Formamid löst, ohne das Metallformamid abzuscheiden, so kann durch die freie Säure gegebenenfalls das zugefügte Metall gelöst werden. Das neugebildete Salz wird sich auch zum Teil wieder umsetzen, da durch die Entfernung der Säure das Gleichgewicht zerstört worden ist. Das schon vorhandene Metallformamid wird aber die Umsetzung zurückdrängen, sodass möglicherweise die Sättigungskonzentration des Metallformamids garnicht erreicht wird, weil die Säure in so geringer Konzentration vorhanden ist, dass sie das Metall nicht weiter auflösen kann.

Betrachten wir nun unter diesen Gesichtspunkten die Erscheinungen, welche die einzelnen Salze beim Lösen in Formamid und bei der Elektrolyse darbieten.

1. Kupfer.

Beim Kupfer tritt bei passenden Mengenverhältnissen das Metallformamid allein als Bodenkörper auf und zwar beim Sulfat und beim Chlorid; nur geht die Umsetzung

beim Chlorid viel rascher als beim Sulfat. Die maximale Säurekonzentration, bis zu der die Reaktion bei einem Überschuss von Salz im Bodenkörper verläuft, ist beim Chlorid nur $^3/_4$ mal so gross wie beim Sulfat (in Äquivalenten). Das Kupferformamid fällt mit zwei Molecülen Formamid aus.

Durch Einwirkung von Kupfer ist keine weitere Bildung von Kupferformamid möglich, da es sich nicht in der Säure löst und ausserdem auf seine Salze reduzierend wirkt. Die Verhältnisse sind schon oben erörtert worden. Die entstehenden einwertigen Verbindungen konnten nicht bestimmt werden. Wenn man klare Lösungen verwendet, so bleibt auch nach der Reduktion die Lösung fast völlig klar. Wendet man Lösungen mit unverändertem Salz als Bodenkörper an, so wird dieser allerdings verändert, aber schon das Aussehen des entstehenden Körpers schwankt zwischen weissgrau und orangerot, und es war nicht möglich, übereinstimmende Analysen zu erhalten. Dass aber eine Reduktion des Kupfersalzes und nicht des Kupferformamides eintritt, geht daraus hervor, dass eine Lösung von reinem Kupferformamid in Formamid beim Schütteln mit Kupfer unter Luftabschluss mit diesem nicht reagiert. Ferner ist das Gleichgewicht von der Temperatur sehr wenig abhängig, denn mit Kupfer bei 40° gesättigte Lösungen gaben beim Abkühlen auf Zimmertemperatur, und bei Zimmertemperatur gesättigte beim Erwärmen auf 40° keine Abscheidung von Kupfer.

2. Nickel.

Beim Nickel erfolgt die Umwandlung des Chlorides in einen chloridfreien Bodenkörper ebenso leicht wie beim Kupfer. Der weissgrüne, fein verteilte Niederschlag bäckt beim Absaugen fest zusammen und lässt sich schwer absaugen, ist aber schliesslich doch ohne anhaftende Säure zu bekommen. Der gut zwischen Filtrierpapier getrocknete

Körper wurde analysiert. Da für das Kupferformamid die vermutete Formel $(HCONH)_2\ Cu \cdot 2\ HCONH_2$ durch Metallbestimmung und Elementaranalyse sichergestellt war, so begnügte ich mich mit einer Metallbestimmung und berechnete die Zusammensetzung analog dem Kupferformamid nach der Formel $(HCONH)_2\ Ni \cdot n\ HCONH_2$.

Zur Metallbestimmung erhitzte ich die Substanz im Stickstoffstrom, bis sie keine Gewichtsabnahme mehr zeigte, bestimmte das Gewicht des Rückstandes, löste ihn in Schwefelsäure und schied aus der Lösung nach dem Neutralisieren mit Ammoniak das Nickel elektrolytisch ab. Die Verbindung zersetzte sich erst über 300° C völlig. Es ergab sich folgendes:

Angewandte Substanz:	0.3492 g
Rückstand:	0.0862 g
elektrolytisch abgeschiedenes Ni:	0.0840 g

Die Nickelverbindung lässt also ebenso wie die Kupferverbindung beim Erhitzen das Metall zurück, nur muss man mit der Temperatur viel höher gehen.

Die Berechnung von n ergibt:

$$\frac{\text{Gewichtsverlust}}{\text{Rückstand}} = \frac{0.2641}{0.0851} = \frac{(HCONH)_2 + n\ HCONH_2}{Ni}$$

$$= \frac{88.11 + n \cdot 45.06}{58.7}$$

$$n = \frac{58.7 \times 0.2641}{45.06 \quad 0.0851} = \frac{88.11}{45.06}$$

$$= 4.04 - 1.96$$

$$= 2.08.$$

Die Nickelverbindung hat also die Zusammensetzung

$(HCONH)_2\ Ni \cdot 2\ HCONH_2$.

In der Lösung löst sich Nickel nicht merklich.

3. Kobalt.

Kobaltchlorür ist ebenso leicht völlig umzuwandeln wie Nickelchlorür. Das feinverteilte, rosafarbene Umwandlungsprodukt bäckt auch beim Absaugen fest zusammen,

und ist deshalb schwer abzufiltrieren; doch konnte es auch völlig säurefrei erhalten werden.

Der Metallgehalt der Verbindung wurde wieder wie beim Nickel bestimmt. Um vollständige Zersetzung zu erzielen, musste auch hier über 300° erhitzt werden; es ergab sich:

Angewandte Substanz: 0.5319 g
Rückstand: . . . . 0.1348 g

Der Rückstand wurde in verdünnter Schwefelsäure gelöst, die Lösung mit Ammoniak neutralisiert und das Kobalt elektrolytisch abgeschieden; es ergaben sich 0.1310 g Co. Die Zusammensetzung wurde nach der Formel $(HCONH)_2 Co \cdot n\,HCONH_2$ berechnet:

$$\frac{\text{Verlust}}{\text{Rückstand}} = \frac{0.3984}{0.1329} = \frac{(HCONH)_2 + n\,HCONH_2}{Co}$$

$$= \frac{88.11 + n\ 45.06}{59.00}$$

$$n = \frac{59.00 \times 0.3984}{45.06 \times 0.1329} - \frac{88.11}{45.06}$$

$$= 3.93 - 1.96$$

$$= 1.97.$$

Die Kobaltverbindung hat also die Zusammensetzung

$(HCONH)_2\ Co \cdot 2\ HCONH_2$.

In der Lösung von Kobaltchlorür löst sich Kobalt bei Luftabschluss nicht merklich, dagegen reichlicher bei Luftzutritt. In eine Flasche, die mit dem klaren Filtrate des Kobaltformamidniederschlages halb gefüllt war, wurde metallisches Kobalt gegeben und die verschlossene Flasche über Nacht mit einem Schüttelapparat geschüttelt. Am andern Morgen zeigte sich in der Lösung ein feiner, rötlich weisser Niederschlag und die Luft in der Flasche enthielt keinen Sauerstoff mehr; ein glimmender Span erlosch beim Eintauchen sofort, das Kobalt hatte an Gewicht abgenommen.

Das ist ein Beispiel, wo sich aus Formamid und dem Metall unter Mitwirkung der Säure (resp. des Salzes) und des Luftsauerstoffes das Metallformamid bildet.

4. Blei.

Bleichlorid konnte trotz langen Schüttelns und grosser Verdünnung nicht umgewandelt werden. Der Bodenkörper zeigte immer äquivalente Mengen Blei und Chlor. Durch Zugabe von Blei konnte auch keine Aenderung erzielt werden. Die Analyse einer Probe des Bodenkörpers, der wochenlang mit mehrere Male erneuertem Formamid geschüttelt worden war, ergab in 0.4650 g der trockenen Substanz

0.1032 g Cl = 0.00291 Grammatome,
0.2981 g Pb = 0.00144 Grammatome.

Nun fehlen aber an der angewandten Substanzmenge noch 0.0637 g; aller Wahrscheinlichkeit nach besteht dieser Rest aus Krystallformamid; dann hat man

0.0637 g $HCONH_2$ = 0.00141 Grammmolecüle.

Danach kommt dem Bodenkörper die Formel zu:

$$PbCl_2 \cdot HCONH_2.$$

Bleinitrat verhält sich anders. Hier trübt sich beim Lösen die Flüssigkeit, und ein reichlicher, weisser Niederschlag fällt aus, der sich nach dem Absaugen und Trocknen als völlig nitratfrei erwies. Beim Erhitzen über 200° zersetzte er sich unter Zurücklassung metallischen Bleis. Die Erhitzung brauchte hierbei nicht im Stickstoffstrom vorgenommen zu werden, sondern man konnte ein Glührörhrchen mit der Substanz an die Vacuumpumpe anschliessen und nach dem Evacuieren erhitzen. Die Zersetzung ging so ausserordentlich rasch vor sich, und durch die Schwere der Bleiverbindung und des Bleis selbst wurden Substanzverluste durch Fortführen von Substanzteilchen durch die entweichenden Gase vermieden.

Nach ein paar Minuten bleibt das Blei zurück, und bei höherer Temperatur besteht der Rückstand nur aus einem metallisch glänzenden Regulas. Es ergaben sich:

Angewandte Menge: 0.8655 g
Rückstand: 0.5695 g

$$\frac{\text{Verlust}}{\text{Rückstand}} = \frac{0.2365}{0.5695} = \frac{88.11 + n \times 45.06}{206.9}$$

$$n = \frac{206.9 \times 0.2365}{45.06 \times 0.5695} - \frac{88.11}{45.06}$$

$$= 1.91 - 1.96$$

$$= -0.05$$

Das Bleiformamid enthält also kein Krystallformamid; seine Formel ist $(HCONH)_2$ Pb.

5. Zinn.

Zinnchlorür löst sich ausserordentlich reichlich auf. Es scheidet sich auch in der Lösung ein feiner weisser Niederschlag aus, aber es war unmöglich, ihn zu isolieren. Die Lösung war so dickflüssig, dass sie schon deshalb schwer zu filtrieren war, und dann war der Niederschlag so fein, dass er durchs Filter ging. Auch hier änderte Zufügen von Zinn nichts, es konnte keine Lösung des Metalls beobachtet werden; die Lösung reagierte stark sauer.

6. Zink.

Zinkchlorid löst sich ziemlich reichlich. Bei geringen Konzentrationen bleibt die Lösung klar, bei grösseren scheidet sie einen weissen feinen Niederschlag aus, der sich leicht absaugen lässt und sich nach dem Trocknen zwischen Filtrierpapier als völlig chlorfrei erwies. Der Körper zersetzt sich schon unter 100°, und der Rückstand vermindert trotz andauernden Erhitzens auf 200° sein Gewicht nicht mehr. Beim Lösen in verdünnter Schwefelsäure löst er sich völlig klar auf unter reichlicher

Entwickelung von Cyanwasserstoff. Er besteht also jedenfalls aus Zinkcyanid ($(HCONH)_2\ Zn - 2\ H_2O = (CN)_2\ Zn$) Die schwefelsaure Zinklösung wurde mit Natronlauge versetzt, bis sich der entstehende Niederschlag wieder gelöst hatte, und aus dieser Lösung des Zink elektrolytisch auf einer rotierenden Netzelektrode abgeschieden. Die Ergebnisse waren folgende:

Angewandte Substanz: . . . . 0.6990 g
Rückstand: . . . . . 0.3709 g
aus der Lösung des Rückstandes
elektrolytisch abgeschiedenes Zn: 0.1880 g

Unter Zugrundelegung d. Formel $(HCON)_2Zn \cdot nHCONH_2$ erhält man:

$$\frac{\text{Substanz} - \text{Zink}}{\text{Zink}} = \frac{0.5110}{0.1880} = \frac{88.11 + n + 45.06}{65.4}$$

$$n = \frac{65.40 \times 0.5110}{45.06 \times 0.1880} - \frac{88.11}{45.06}$$

$$= 3.95 - 1.96$$

$$= 1.99.$$

Die Zinkverbindung hat demnach die Zusammensetzung

$$(HCONH)_2\ Zn \cdot 2\ HCONH_2.$$

Der schon oben erwähnte Niederschlag, der entsteht, wenn man zu einer klaren Lösung von Zinkchlorid (die Lösung kann entweder von vornherein klar sein, oder sie kann auch von dem schon gebildeten Zinkformamid abfiltriert sein) metallisches Zink gibt, hat völlig dieselbe Zusammensetzung, wie es auch die aufgestellte Umsetzungstheorie verlangt.

Durch diese Untersuchungen der Lösungsvorgänge und des Einflusses der Metalle auf die Lösungen sind nun die Erscheinungen, die bei der Elektrolyse auftraten, erklärt. Die Differenzen zwischen Kathodenzunahme und Anodenabnahme lassen sich in allen Fällen, ausser beim Kupfer auf die Wirkung der beim Lösen der Salze entstandenen Säuren zurückführen. Bei den meisten Metallen, wie Blei,

Kobalt, Nickel, Zinn genügt völliger Ausschluss von Luft, um die Lösung der Metalle durch die Säure zu vermeiden. Beim Zink dagegen genügt das nicht, da Zink auch ohne Mitwirkung des Luftsauerstoffes sich in Salzsäure unter Wasserstoffentwickelung löst. Die Lösung des Zinkes in einer Lösung von Zinkoxyd findet nur bei Luftzutritt statt und rührt von der Lösung des Metalles in Formamid her. Die meisten Metalle lösen sich bei Gegenwart von Luft im Formamid; bei Ausschluss der Luft lösen sich aber die über dem Magnesium stehenden Metalle, also Aluminium und die Schwermetalle, nicht. Ebenso ergab sich, dass kein Metall auf die Lösung seines Metallformamides einwirkt; das war bei den meisten Metallen zu erwarten, aber beim Kupfer ist es bemerkenswert, da zweiwertige Kupfersalze bei Gegenwart von Kupfer in einwertige übergehen unter Aufnahme von Kupfer.

Dass sich die Metalle auch ohne Luftabschluss im Verlauf mehrerer Elektrolysen immer weniger lösen, rührt jedenfalls daher, dass die in der Lösung vorhandene Säure langsam mit dem Formamid unter Mitwirkung des Metalls (denn ohne Gegenwart von Metall bleibt die Säureeigenschaft erhalten) reagiert, und dass dabei Produkte entstehen, die nicht mehr lösend auf die Metalle wirken. Die noch beobachtete Auflösung, die meist beträchtlich kleiner ist als die anfängliche, rührt dann von dem Lösungsvermögen des Formamids her; durch Luftabschluss verschwindet auch diese Auflösung, da Formamid nur bei Luftzutritt Metalle zu lösen vermag. — Beim Zink sollte man ebenfalls eine beständige Auflösung erwarten, auch bei Luftabschluss, da Zink in Säuren ja auch dann löslich ist; aber aus demselben Grunde wird auch hier die Auflösung immer geringer.

Damit stimmt auch die Veränderung des Metallniederschlages überein, die ganz in dem Sinne erfolgt, als ob durch die Auflösung des Metalles die Säure entfernt würde.

Untersuchungen über die Lösungen der reinen Metallformamide in Formamid.

1. Löslichkeit und Leitfähigkeit.

Da die Salze sich in Formamid umsetzen, sodass man eine Reihe verschiedener Substanzen in der Lösung hat, so liess sich eine Bestimmung der Leitfähigkeit und des Dissociationsgrades der Salze schwer durchführen. Daher war die Leitfähigkeit der Metallformamide, die sich ohne Umsetzung in Formamid lösen, von Interesse.

Ich verfuhr folgendermassen: Zunächst wurde die Leitfähigkeit des reinen Formamids, das für die Versuche verwandt wurde, festgestellt. Dann wurde zu einem Teile davon das betreffende Metallformamid gefügt, und die Lösung dreimal 24 Stunden geschüttelt. Nun wurde eine gewogene Menge der Lösung im Vakuum abgedampft und im Rückstand das Metall bestimmt. Dann wurde das gewogene Leitfähigkeitsgefäss mit der Lösung gefüllt, gewogen und die Leitfähigkeit nach dem Einhängen in einen Thermostaten von 25° C bestimmt. Dann wurde etwa die Hälfte des Inhaltes ausgegossen, das Gefäss zurückgewogen, mit reinem Formamid wieder aufgefüllt und abermals gewogen. Auf diese Weise wurde eine Reihe bekannter Verdünnungen hergestellt und deren Leitfähigkeit bestimmt.

Es ergaben sich folgende allgemeine Erscheinungen:

1.) Die untersuchten Metallformamide sind sehr wenig löslich; ihre Löslichkeit schwankt mit der Eigenleitfähigkeit des reinen Formamids, in dem sie gelöst sind, und zwar sind sie umso weniger löslich, je reiner das angewandte Formamid ist. Die Löslichkeiten liegen zwischen $^1/_{50}$ und $^1/_{200}$ normal.

2.) Die Leitfähigkeiten der Lösungen sind von derselben Grössenordnung wie die des Lösungsmittels. Daher kann man aus ihnen auch keine sicheren Schlüsse ziehen. Walden zieht allerdings von der Leitfähigkeit der Lösung einfach die des Lösungsmittels ab und betrachtet die Differenz als die Leitfähigkeit des gelösten Stoffes. Verfahre ich ebenso, so erhalte ich für die Metallformamide allerdings Werte, die in die Grössenordnung der Leitfähigkeiten der Alkalisalze in wässeriger Lösung fallen. Aber nach der Ansicht der meisten Forscher ist ein derartiges Verfahren nicht zulässig.

3.) Je reiner das verwandte Formamid war, d. h. je geringer seine Eigenleitfähigkeit war, um so grösser war die Erhöhung der Leitfähigkeit durch das zugefügte Metallformamid. Bei Formamidpräparaten, die eine grössere Eigenleitfähigkeit zeigten, nahm die Leitfähigkeit beim Zufügen von Metallformamid sogar ab. Das erklärt sich wohl dadurch, dass die geringen Verunreinigungen, welche die grössere Leitfähigkeit bedingen, durch das zugefügte Metallformamid gebunden werden; von einer gewissen Konzentration an nahm auch in diesen Fällen die Leitfähigkeit zu.

Da man die Metallhydroxyde mit den Metallformamiden vergleichen kann, so lag der Gedanke nahe, ein Alkaliformamid z. B. HCONHNa darzustellen, und auf seine Leitfähigkeit zu prüfen. Nach Analogie der Hydroxyde in Wasser wäre zu erwarten, dass sie besonders gross ist.

Da Natrium zu heftig auf Formamid einwirkt, so wandte ich Natriumamalgam an. Dieses löst sich in Formamid unter ruhiger Gasentwicklung; man darf aber die Koncentration nicht zu weit treiben, da sonst eine Zersetzung unter Ammoniakbildung eintritt. Verdünnte Lösungen halten sich lange Zeit, ohne dass ein Ammoniakgeruch zu bemerken wäre.

Es wurde folgendermassen verfahren:

In eine gewogene Menge Formamid von bekannter Leitfähigkeit wurde eine gewogene Menge Natriumamalgam gegeben, die Lösung nach Beendigung der Reaktion gut durchgeschüttelt, und in das Leitfähigkeitsgefäss gegossen. Das zurückbleibende Quecksilber wurde mit Alkohol und Aether abgewaschen und nach dem Trocknen zurückgewogen. Das angewandte Formamid hatte eine Eigenleitfähigkeit von 73×10^5 bei 25.00° C.

Eine Lösung von 0.19 % Na erhöhte die specifische Leitfähigkeit um 182×10^5. Berücksichtigt man das specifische Gewicht des Formamids, so ist diese Lösung fast genau $^1/_{10}$ normal. Ihr Aequivalentleitvermögen ist also 18.2. Das Aequivalentleitvermögen von $^1/_{10}$ normaler wässeriger Natronlauge ist aber mehr als zehnmal so gross. In dieser Hinsicht zeigt sich also kein Parallelismus zwischen den Metallformamiden in Formamid und den Hydroxyden in Wasser; höchstens in der Löslichkeit.

2. Elektrolyse der Metallformamidlösungen.

Es war nun noch von Interesse, das Verhalten der Lösungen der Metallformamide bei der Elektrolyse zu untersuchen und mit dem Verhalten der Salzlösungen zu vergleichen. Die Lösungen der verschiedenen Metallformamide in Formamid, die, wie schon erwähnt, alle sehr verdünnt sind (ca $^1/_{50}$ bis $^1/_{200}$ normal) zeigten alle ein übereinstimmendes Verhalten. Anfangs trat an der Kathode starke Gasentwicklung auf, und es schied sich kein Metall ab. Dann wurde die Gasentwicklung schwächer, und beim Zink, Blei und Kupfer schied sich das Metall in heller gut haftender Form ab. Nach und nach verringerte sich die Gasentwicklung immer mehr und gleichzeitig wurde der Niederschlag immer dunkler und schlechter. Dabei stieg der Widerstand der Zelle, denn

die Stromstärke sank und die Spannung stieg. Bei näherem Zusehen ergab sich, dass sich die Anode mit einem ziemlich festhaftenden Niederschlag bedeckt hatte, nach dessen Entfernung Stromstärke und Spannung wieder ihre ursprünglichen Werte annahmen.

Die Resultate waren bei den einzelnen Metallformamiden folgende:

1. Kupferformamid.

Die umgesetzten Kupfermengen waren folgende:

In der Zelle { im Voltameter abgeschieden: 0.6375 g Cu
an der Kathode abgeschieden: 0.0745 g Cu
an der Anode aufgelöst: 0.6255 g Cu.

Die folgende Tabelle zeigt den Verlauf der Elektrolyse:

Zeit in Minuten	Amp. / dm²	Volt	
0	0.45	2.5	starke Gasentwicklung; keine Cu-Abscheidung.
5	0.38	3.5	„ „ „ „
10	0.30	4.6	schwache Gasentwicklung; heller festhaftender Niederschlag.
15	0.25	5.4	„ „ dunkler Niederschlag.
20	0.25	5.4	sehr schwache Gasentwicklung, schlechter Niederschlag.
25	0.25	5.4	„ „ „ „ „
30	0.45	2.5	nach Entfernung des hellblauen Niederschlages an der Anode.

2. Bleiformamid.

Im Voltameter wurden 0.2327 g Cu entsprechend 0.7570 g Pb abgeschieden. Die Kathodenzunahme in der Zelle betrug 0.0720 g, die Anodenabnahme 0.2980 g.

Die Stromdichte sank von 0.50 auf 0.36 Amp./dm² und die Spannung stieg von 2.4 auf 4.0 Volt. Bei anfänglicher starker Gasentwicklung schied sich anfangs kein Blei von der Kathode ab; erst als diese schwächer wurden entstand ein guter Niederschlag, der sich genau

wie beim Kupfer immer mehr verschlechterte. Die Anode hatte sich mit einem weissen, teilweise sehr festhaftenden Niederschlag bedeckt, nach dessen völliger Entfernung Stromdichte und Spannung wieder ihre anfänglichen Werte annahmen.

3. Zinkformamid.

Im Voltameter wurden abgeschieden:
0.1375 g Cu = 0.1414 g Zu.
In der Zelle betrug die Kathodenzunahme 0.0575 g Zu.
die Anodenabnahme 0.1401 g Zu.

Die Stromdichte sank von 0.5 Amp./dm² auf 0.4 Amp./dm² und die Spannung stieg von 5.0 Volt auf 6.2 Volt.

Die sonstigen Erscheinungen waren dieselben wie bei den anderen Metallen. Die Anode hatte sich ebenfalls mit einem weissen Niederschlag bedeckt, nach dessen Entfernung der Widerstand der Zelle auf den anfänglichen Wert sank.

3. Kobaltformamid.

Im Voltameter wurden abgeschieden: 0.1097 g Cu
= 0.1017 g Co
In der Zelle betrug die Kathodenzunahme: 0.0175 g Co
„ „ „ „ „ Anodenabnahme: 0.1097 g Co

Die Stromstärke blieb hier konstant bei 0.25 $^{Amp}/_{dm^2}$ und 1.6 Volt; an der Kathode entwickelten sich immer Gasblasen, und die Abscheidung bestand in einem schwarzen Anflug. Auf der Anode hatte sich auch ein roter Körper abgeschieden, aber nicht zusammenhängend, sondern nur an einigen Stellen.

5. Nickelformamid.

Im Voltameter wurden abgeschieden: 0.0605 g Cu
= 0.0564 g Ni
In der Zelle betrug die Kathodenzunahme: 0.0113 g Ni
„ „ „ „ „ Anodenabnahme: 0.0578 g Ni

Auch hier blieben Stromdichte und Spannung ziemlich

konstant bei 0.25 $^{Amp.}/_{dm^2}$ und 1.8 Volt. An der Kathode entwickelten sich während der ganzen Elektrolyse Gasblasen und ein schwarzer Anflug schied sich ab. Die Anode hatte sich während der Elektrolyse an einigen Stellen mit einem grünen Körper bedeckt.

Die Erscheinungen lassen sich folgendermassen erklären: Wie oben erwähnt, ist die Leitfähigkeit der Metallformamide gegenüber der Eigenleitfähigkeit des Formamids ziemlich klein, besonders hier, wo ein Formamid von nur durchschnittlicher Reinheit angewandt war. Infolgedessen übernimmt anfangs das Formamid in der Hauptsache die Stromleitung. Daher rühren die Gasblasen an der Kathode und der Niederschlag an der Anode, der wahrscheinlich aus Metallformamid besteht; denn das Formamid wird jedenfalls in die Jonen $HCONH'$ (oder $HC\leq^{O'}_{NH}\rangle$ und $H^{\cdot}$ zerfallen, und das Anion wird sich mit dem Metall verbinden. Darauf deuten auch die Schwerlöslichkeit und die Farbe des Niederschlages hin. Infolge des Niederschlages an der Anode steigt nun der Widerstand in der Zelle, denn wenn der Niederschlag entfernt wird sinkt der Widerstand wieder auf den anfänglichen Wert. Aber auch das gelöste Metallformamid wird einen Teil der Stromleitung übernehmen und allmählich einen sichtbaren Metallniederschlag auf die Kathode hervorrufen. Wahrscheinlich tritt aber infolge sekundärer Wirkungen eine Bildung komplizierter Metallverbindungen ein, aus denen sich dann das Metall reichlicher, aber in weniger guter Form abscheidet

Dass sich beim Nickel und Kobalt nur ein dunkler Anflug abscheidet, rührt vielleicht daher, dass das Metallformamid sehr wenig löslich ist, und dass Metallverbindungen, wie sie bei den anderen Metallen infolge sekundärer Reaktionen wahrscheinlich entstehen, und aus denen dann das Metall sich reichlicher abscheidet, beim Nickel und Kobalt nicht existieren.

Zusammenfassung der Ergebnisse.

1. Trotz der Ähnlichkeit, die Formamid mit dem Wasser hat, ist ein Dichtemaximum in der Nähe seines Schmelzpunktes nicht vorhanden. Die Abhängigkeit der Dichte (und des spezifischen Volumens) ist sehr gut durch eine lineare Funktion auszudrücken.

2. Es wurden eine Reihe von Salzen in Formamid gelöst und die Lösungen elektrolysiert; dabei war die Auflösung der Anode und der an der Kathode sich abscheidenden Metalle besonders auffällig. In den meisten Fällen konnte diese durch Ausschluss der Luft vermieden werden.

3. Die Salze zeigen beim Lösen in Formamid Erscheinungen, die auf Umsetzungen zwischen Lösungsmittel und gelöstem Stoff schliessen lassen. Die Art der Umsetzung wurde bestimmt; es ergab sich, dass folgende Umsetzung anzunehmen ist:

$$n\ HCONH_2 + MeCl_2 \rightleftarrows (HCONH)_2Me \cdot HCONH_2 + 2HCl \cdot GHCONH_2 + (n-2-x-y)HCONH_2.$$

Die Umsetzung führt zu einem Gleichgewicht. Die mit dem Formamid zusammengetretene Säure hat aber noch die Fähigkeit, Metalle zu lösen, teils unter Wasserstoffentwickelung, teils unter Mitwirkung des Luftsauerstoffes. Darauf beruht die Auflösung der Elektroden bei der Elektrolyse. In allen untersuchten Fällen, ausser beim Zinkchlorid, lässt sich daher die Auflösung der Elektroden durch peinlichen Ausschluss der Luft sofort völlig vermeiden. Beim Zinkchlorid verschwindet aber die Auflösung bei Luftabschluss allmählich auch, trotzdem Salzsäure Zink auch bei Luftabschluss lösen müsste; das ist jedenfalls auf Reaktionen zwischen Säure Zink, und Formamid zurückzuführen, wodurch jene derart gebunden wird, dass sie nicht mehr

auf Zink einwirken kann. — Die meisten Metalle sind in Formamid bei Luftzutritt löslich.

4. Die Leitfähigkeiten reiner Salzlösungen konnten wegen der erwähnten Umsetzung nicht gemessen werden. Die Leitfähigkeiten von Salzsäuregas in Formamid, welches damit eine Verbindung gibt, sind ziemlich gross, aber beträchtlich kleiner als von wässeriger Salzsäure. Die Lösungen der Metallformamide zeigen bei geringen Konzentrationen Leitfähigkeiten, welche in die Grössenordnung der Alkalisalze in Wasser fallen. Natriumformamid nimmt in Bezug auf seine Leitfähigkeit keine hervorragende Stelle ein.

5. Die Elektrolyse der in Formamid gelösten Metallformamide zeigte bei der grossen Eigenleitfähigkeit des Formamids und der geringen Löslichkeit der Metallformamide hauptsächlich eine Zersetzung des Formamides, wahrscheinlich in die Jonen $HCONH'$ und $H^{\cdot}$. Dabei scheinen sich an der Anode die Metallformamide zu bilden.

Literaturangaben.

1. Franklin u. Kraus, Flüssiges Ammoniak als Lösungsmittel, Am. Chem. Journ. 20, 820. — Dieselben, Moleculare Siedepunkterhöhung in flüssigem Ammoniak, Am. Chem. J. 20, 836. — Dieselben, Eigenschaften von flüssigem Ammoniak, Am. Chem. J. 21, 8. — Dieselben, Elektrische Leitfähigkeit von Lösungen in flüssigem Ammoniak, Am. Chem. J. 23, 227 u. 24, 83. — Franklin u. Stafford, Reaktionen zwischen sauren und basischen Amiten in flüssigem Ammoniak, Am. Chem. J. 28, 83. — Franklin u. Cady, Jonengeschwindigkeit in flüssigem Ammoniak, J. Am. Chem. Soc. 26, 499. — Franklin u. Kraus, Elektrische Leitfähigkeit von Lösungen in flüssigem Ammoniak, J. A. Ch. Soc. 27, 191. — Franklin, Reaktionen in flüssigem Ammoniak. J. A. Ch. Soc. 27. 820 u. Zeitschrift für anorg. Chemie 46, 1. — Charles A. Krauss, Lösungen von Metallen in nicht metallischen Lösungsmitteln, J. Am. Chem. Soc. 29, No. 11; 30, No. 5, 8, 9.
2. Walden und Centnerszwer, Zeitschr. f. ph. Ch. 39, 513.
3. Walden, Zeitschr. f. ph. Ch. 46, 103. — 54, 129. — 55, 683.
4. Carrara, Elektrochemie nichtwässeriger Lösungen.
5. Dessaignes Ann. 82, 231.
6. Markownikoff, Zeitschr. f. Chemie 1863, 534.
7. Pinner und Klein, 10, 1896.
8. Strecker, Liebigs Ann. 103, 321.
9. Benno und Manneler, Zeitschr. f. Elektroch. 11, 554 (1905).

Vita.

Ich, Ernst, Otto, Hermann Röhler, ev.-luth. Konfession, Sohn des Kaufmanns Hermann Röhler, wurde am 5. Oktober 1886 zu Leipzig geboren. Nach vier Jahren Bürgerschule besuchte ich das städtische Realgymnasium zu Leipzig, wo ich Ostern 1906 die Maturitätsprüfung bestand. Danach begann ich meine chemischen Studien an der Universität Leipzig, wo ich bis zum Herbst 1907 im chemischen Laboratorium analytisch und präparativ arbeitete. Im Mai 1907 bestand ich die anorganische, im Oktober die organische Verbandsprüfung. Im Herbst 1907 begann ich dann meine Studien im physikalisch-chemischen Laboratorium der Universität.

Ich hörte die Vorlesungen und besuchte die Practica der Herren:

Le Blanc, Böttger, Bücher, O. Fischer. Hantzsch, Ley, Rassow, Schall, Stieda und Wiener.